

AUSFÜHRLICHES LEHRBUCH

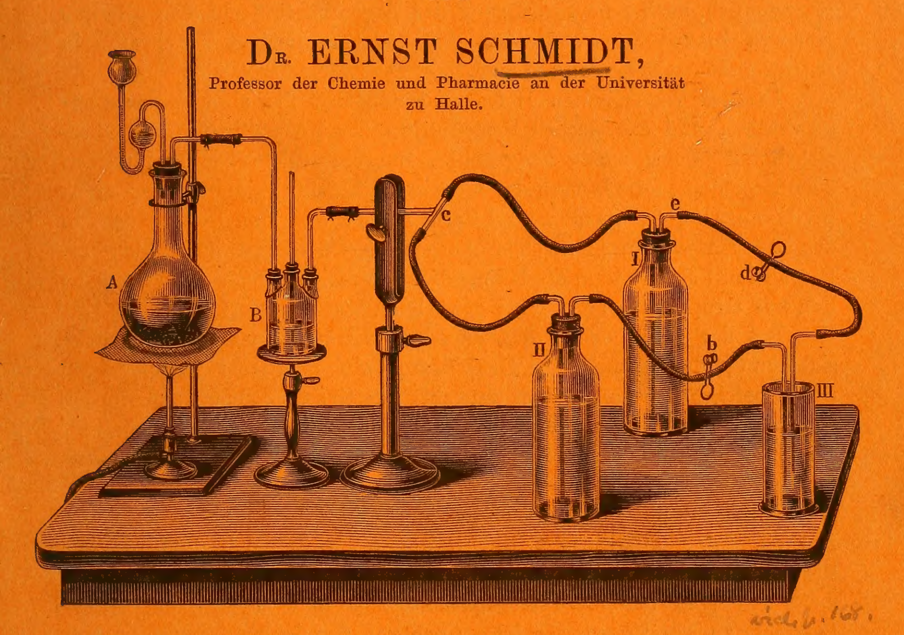
DER

PHARMACEUTISCHEN CHEMIE

BEARBEITET

VON

DR. ERNST SCHMIDT,
Professor der Chemie und Pharmacie an der Universität
zu Halle.



MIT ZAHLREICHEN IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN HOLZSTICHEN
UND EINER FARBIGEN SPECTRALTAFEL.

IN ZWEI BÄNDEN.

ERSTER BAND.

ANORGANISCHE CHEMIE.

ERSTE ABTHEILUNG: METALLOIDE.

BRAUNSCHWEIG,
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.
1879.

Holzstiche
aus dem xylographischen Atelier
von Friedrich Vieweg und Sohn
in Braunschweig.

Papier
aus der mechanischen Papier-Fabrik
der Gebrüder Vieweg zu Wendhausen
bei Braunschweig.

AUSFÜHRLICHES LEHRBUCH

DER

PHARMACEUTISCHEN CHEMIE

BEARBEITET

VON

DR. ERNST SCHMIDT,

Professor der Chemie und Pharmacie an der Universität zu Halle.

IN ZWEI BÄNDEN.

ERSTER BAND.

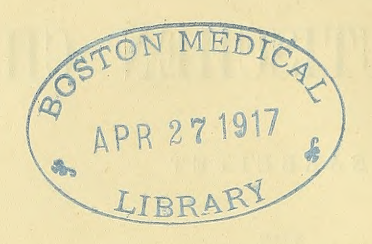
ANORGANISCHE CHEMIE.

MIT ZAHLREICHEN IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN HOLZSTICHEN UND EINER FARBIGEN SPECTRALTAFEL.

BRAUNSCHWEIG,

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.

1879.


BOSTON MEDICAL
APR 27 1917
LIBRARY

VORWORT.

Ueber die Art und Weise, in welcher heutzutage die pharmaceutische Chemie darzustellen und abzuhandeln ist, gehen die Meinungen der Fachgenossen sowohl in theoretischer, als auch in praktischer Beziehung weit aus einander. Während nach der Ansicht der Einen es erforderlich ist, die pharmaceutische Chemie stets im engen Zusammenhange mit der allgemeinen Chemie vorzutragen, genügt es nach der Meinung Anderer, die pharmaceutisch wichtigen Präparate aus der grossen Zahl von chemischen Verbindungen herauszugreifen und dieselben ohne weiteren systematischen Zusammenhang abzuhandeln.

In dem vorliegenden Buche ist die Aufgabe der pharmaceutischen Chemie in dem ersteren Sinne aufgefasst. Die moderne Chemie, selbst auch in ihrer Anwendung auf rein praktischem Gebiete, lässt sich nicht auf die Zusammenstellung einer grösseren oder kleineren Anzahl von lediglich praktisch verwendbaren Thatsachen beschränken, da ohne Berücksichtigung der Theorie und ohne Beobachtung des causalen Zusammenhanges, in welchem die einzelnen Verbindungen mit einander stehen, ein richtiges Verständniss des Gegenstandes von dem Anfänger und weniger Geübten nur in seltenen Fällen erzielt wird. Aus letzterem Grunde ist in dem vorliegenden Werke die pharmaceutische Chemie als allgemeine Chemie behandelt, in welcher das pharmaceutisch Wichtige besonders in den Vordergrund tritt und eine eingehende Behandlung erfährt, während alles Uebrige, was nicht den systematischen Zusammenhang bedingt, entweder nur in gedrängter Kürze erwähnt, oder gänzlich in Wegfall gekommen ist.

Da die Auswahl der zu arzneilichen Zwecken verwendeten Elemente und chemischen Verbindungen nicht an bestimmte Regeln und Gesetze geknüpft ist, so liegt es in der Natur der Sache, dass das in

Gestalt der pharmaceutischen Chemie abzuhandelnde chemische Gebiet sich nicht mit Strenge nach der einen oder anderen Seite abgrenzen lässt, dass daher auch in dem vorliegenden Werke, welches es sich zur Aufgabe gemacht hat, jenes Gebiet eingehend zu behandeln, bei der Auswahl des Stoffes häufig rein praktische Gesichtspunkte als maassgebend erscheinen mussten.

Ich war bemüht, in diesem ausführlichen Lehrbuche der pharmaceutischen Chemie auf Grundlage moderner wissenschaftlicher Anschauung ein Werk zu schaffen, welches dem angehenden Pharmaceuten als Anhalt bei dem privaten und akademischen Studium, dem praktischen Apotheker und Chemiker als Führer und Rathgeber bei den chemischen Arbeiten dienen kann. Um diesen Zweck zu erreichen, war es mein Bestreben, nicht nur alle die Präparate eingehend zu besprechen, welche eine Anwendung zu Heilzwecken gefunden haben, sondern denselben in gedrängter Kürze auch noch eine Erörterung der Eigenschaften etc. von alle den Körpern hinzuzufügen, die, obschon sie nicht speciell der Pharmacie angehören, doch häufig das Wissen und die Thätigkeit des Apothekers in Anspruch nehmen.

In diesem vorliegenden anorganischen Theile sind zunächst die allgemeinen physikalischen und chemischen Beziehungen der Körper in kurzer, übersichtlicher Weise zusammengestellt, um einestheils den studirenden Pharmaceuten in die Lehren der modernen Chemie einzuführen, anderentheils aber auch, um dem praktischen Apotheker den Uebergang von den älteren wissenschaftlichen Anschauungen hierzu zu erleichtern. Hieran reiht sich alsdann die Besprechung der Elemente, welche gewöhnlich zur Gruppe der Metalloide gezählt zu werden pflegen, und an diese die der Metalle.

Bei der Besprechung der einzelnen Elemente ist unter Berücksichtigung der natürlichen Gruppirung ein möglichst gleichartiger Gang befolgt worden, indem zunächst das Geschichtliche, sodann das Vorkommen, weiter die Methoden der Darstellung, die Eigenschaften, die Erkennung und schliesslich die Prüfung und Werthschätzung derselben erörtert wurde.

Bei den wichtigsten Elementen und Verbindungen sind neben den Methoden des qualitativen Nachweises auch die der quantitativen

Bestimmung behandelt, wobei den maassanalytischen Bestimmungsmethoden, in Anbetracht der Wichtigkeit, welche dieselben auch für die pharmaceutische Praxis erlangt haben, eine detaillirte Berücksichtigung, und im Interesse des Anfängers und weniger Geübten meist auch eine Erläuterung durch Beispiele zu Theil geworden ist. Auch von den forensisch-chemischen Arbeiten haben in dem vorliegenden Werke diejenigen eine Besprechung gefunden, welche häufiger in der Praxis zur Ausführung gelangen.

Von den Darstellungsmethoden der einzelnen Präparate sind besonders eingehend die in dem pharmaceutisch-chemischen Laboratorium verwendbaren besprochen und meist durch Abbildungen erläutert, während die technischen Gewinnungsweisen in mehr gedrängter Kürze erörtert sind. An die Beschreibung der Darstellungsmethoden reiht sich die Erörterung der physikalischen und chemischen Eigenschaften und an diese eine eingehende Besprechung der Methoden der Prüfung und Werthschätzung der einzelnen Präparate.

Bei den wichtigeren Verbindungen findet sich neben der Angabe der gebräuchlicheren Synonima und der procentischen Zusammensetzung, auch stets eine Erörterung der Löslichkeitsverhältnisse derselben bei verschiedenen Temperaturen, sowie eine Tabelle der specifischen Gewichte, welche die Lösungen der einzelnen Körper bei verschiedener Concentration besitzen.

Zur Erzielung einer grösseren Uebersichtlichkeit, sind in dem Texte die Beschreibungen der Darstellungsweisen, der Prüfungsmethoden, der Verfahren des qualitativen, quantitativen und forensisch-chemischen Nachweises, sowie die Angaben über das pharmaceutisch weniger Wichtige durch kleineren Druck markirt worden.

Und so übergebe ich denn das Buch der Oeffentlichkeit. Möge dasselbe bei den Fachgenossen eine wohlwollende Aufnahme und eine nachsichtige Beurtheilung finden, und möge es trotz mancher Mängel, welche sich vielleicht bei der Benutzung herausstellen, der Pharmacie den Nutzen stiften, den zu erreichen ich redlich bemüht war.

Halle a. S., im December 1879.

Der Verfasser.

INHALTSVERZEICHNISS.

I. Allgemeiner Theil.

II. Specieller Theil.



I.

ALLGEMEINER THEIL.

A. Einleitung.

Die Veränderungen, welche die in der Natur vorkommenden Körper erleiden, wenn sie mit einander in Berührung gebracht werden, können sehr verschiedene sein. Die Körper erhalten entweder nur vorübergehend andere Eigenschaften, ohne dass sich die stoffliche Zusammensetzung dabei irgendwie wesentlich ändert, — somit also nur der Zustand des Stoffes eine Veränderung erleidet, — oder die Veränderungen sind tiefer greifender Natur, indem der Stoff an sich, woraus der betreffende Körper besteht, eine äussere und innere Umwandlung erleidet, — die Bildung also eines Körpers mit vollständig neuen Eigenschaften veranlasst wird. Jene Veränderungen des Zustandes eines Körpers, ohne dass der Stoff, die Materie desselben dabei alterirt wird, gehören in das Gebiet der Physik, letztere dagegen, welche auf einer tiefer greifenden Umgestaltung, einer stofflichen Metamorphose beruhen, in das Gebiet der Chemie.

Einige Beispiele mögen diese Unterschiede zwischen physikalischen und chemischen Erscheinungen etwas anschaulicher machen.

Bringt man ein Stück metallisches Eisen in Berührung mit einem Magneten, so wird ihm die Fähigkeit mitgetheilt, kleine Eisentheilchen anzuziehen — es ist magnetisch geworden. Durch diese Veränderung des Zustandes hat stofflich jedoch mit jenem Eisenstück keinerlei Umwandlung stattgefunden; es ist metallisches Eisen geblieben, welches in seinen sonstigen Eigenschaften vom gewöhnlichen Eisen sich nicht im Mindesten unterscheidet. Lässt man dagegen dasselbe Stück Eisen längere Zeit an feuchter Luft liegen, so überzieht es sich allmälig mit einer rothbraunen Schicht, die an Dimension mehr und mehr zunimmt — es rostet. Jener Rost ist kein metallisches Eisen mehr, sondern dasselbe hat durch die feuchte Atmosphäre eine tief eingreifende Veränderung, eine stoffliche Metamorphose erlitten. Jene erste Veränderung, welche das Eisen durch die Berührung mit dem Magneten erlitten hat und die, wie die Erfahrung

lehrt, nur vorübergehend ist, bezeichnet man als eine physikalische, letztere dagegen, die als eine dauernde Umwandlung der Eisenmaterie zu betrachten ist, als eine chemische.

Ein weiteres anschauliches Beispiel liefert das Wasser. Setzt man dasselbe einer Temperatur unter 0^0 aus, so erstarrt es zu einer festen, krystallinischen Masse — es gefriert; erhitzt man es dagegen auf 100^0, so verwandelt es sich in Dampf — es siedet. So verschieden aber auch das Eis und der Wasserdampf von dem gewöhnlichen, flüssigen Wasser erscheinen mögen, so unterscheiden sie sich doch von diesem nur durch den momentanen, vorübergehenden Zustand, indem die Veränderung, welche das Wasser erlitten hat, nur eine physikalische ist. Eis und Wasserdampf sind ihrer Natur nach unverändertes Wasser, beide lassen sich daher mit Leichtigkeit in den früheren, normalen Zustand zurückführen und zwar durch eine Erhöhung, beziehungsweise Erniedrigung der Temperatur.

Leitet man dagegen Wasserdampf durch ein glühendes, mit metallischem Eisen angefülltes Rohr, so erleidet das Wasser eine stoffliche Umwandlung. Man beobachtet zwar den Austritt eines gasförmigen Körpers, jedoch besitzt derselbe vollständig veränderte Eigenschaften, — er ist brennbar und lässt sich durch Abkühlung nicht mehr in Wasser zurückverwandeln. Es ist ein vollständig anderer, von dem früheren total verschiedener Körper — Wasserstoff — erzeugt worden; das Wasser hat eine chemische Veränderung erlitten. Auch jenes zum Glühen erhitzte Eisen, über welches das dampfförmige Wasser geleitet wurde, hat sich stofflich verändert, es ist durch den anderen Bestandtheil des Wassers — Sauerstoff — theilweise in eine schwarzbraune pulvrige Masse — Eisenoxyduloxyd — verwandelt worden. Hatte somit das Wasser durch Abkühlung einerseits und durch Erhitzen andererseits nur eine vorübergehende, eine Zustandsänderung erfahren und waren daher jene Erscheinungen nur physikalischer Natur, so sind letztere tief eingreifende Umwandlungen, welche die Materie des Wassers an sich erlitten hat, als chemische zu bezeichnen.

Diese beiden Beispiele mögen genügen, um die Verschiedenheiten in den Erscheinungen zu erläutern, je nachdem dieselben in das Gebiet der Physik oder in das der Chemie fallen. Die Zahl der Naturerscheinungen, welche auf chemischer Grundlage basiren, ist eine ebenso grosse, als die Art und Weise, in der Körper auf einander einwirken können, mannigfaltig ist. Schon ein Blick auf unsere Umgebung genügt, um dem aufmerksamen Beobachter ein Bild von der ausserordentlichen Ausdehnung des chemischen Gebietes zu geben, um ihn zu überzeugen von dem Interesse und von der Wichtigkeit, welcher dieser Zweig der Naturwissenschaft in Anspruch nehmen muss. Denn beruht nicht der Lebensprocess des Thieres und der Pflanze, der Stoffwechsel und das damit in engster Beziehung stehende Gedeihen und Wohlbefinden auf chemischen Principien; sind es nicht zum grössten Theil chemische Processe, durch welche unsere

Erde im Laufe der Jahrtausende ihre gegenwärtige Gestalt allmälig angenommen und durch die sie ihre Fruchtbarkeit und Culturfähigkeit erlangt hat und bewahrt? Jene grossartigen Processe, welche wir als Gährung, Fäulniss und Verwesung bezeichnen, jener Kreislauf des Kohlenstoffs, welcher zum Segen der Vegetation und der Thierwelt sich regelmässig vollzieht, jene Erscheinungen, die wir als Verbrennung einfach bezeichnen, finden nur eine Erklärung durch die Chemie. Mit dem Aufschwunge der Chemie steht das Emporblühen eines beträchtlichen Theiles der Gewerbe, der Industrie in unmittelbarster Beziehung, mit ihrer Entfaltung erhielten Pharmacie, Technik, Landwirthschaft etc. eine wichtige Stütze.

Bei einer derartigen Ausdehnung und Vielseitigkeit des chemischen Gebietes trat naturgemäss die Nothwendigkeit einer Theilung desselben ein, je nach den Zwecken, die man bei dem Studium der stofflichen Veränderungen der Körper verfolgt. Man unterscheidet daher zunächst allgemeine oder theoretische Chemie und praktische oder angewandte Chemie. Während erstere das Gesammtgebiet des chemischen Wissens umfasst, die Eigenschaften der Körper, sowie ihr Verhalten gegen einander erörtert und dieses auf Gesetze zurückzuführen sucht, ohne indessen dabei Rücksicht zu nehmen auf die Anwendung der hierbei erzielten Resultate, so ist letzteres gerade der Zweck der praktischen oder angewandten Chemie, indem sie die theoretischen Forschungen praktisch auf anderen Gebieten zu verwerthen sucht. Demgemäss zerfällt letztere wieder in physiologische Chemie, wenn sie sich mit dem Studium der chemischen Vorgänge im Organismus des Thieres oder der Pflanze beschäftigt; in Agriculturchemie, in mineralogische, analytische, technische, pharmaceutische Chemie, je nachdem sie eine Anwendung als Hülfswissenschaft auf dem Gebiete der Landwirthschaft, der Mineralogie, der Analyse, der Technik oder der Pharmacie findet.

Man wird daher unter pharmaceutischer Chemie, die den speciellen Gegenstand des vorliegenden Buches bildet, die Chemie in ihrer Anwendung auf dem Gebiete der Pharmacie zu verstehen haben, deren Aufgabe es somit sein wird, die Körper, welche entweder direct oder indirect eine Anwendung zu Heilzwecken finden, in ihren Eigenschaften und ihrem Verhalten näher zu charakterisiren, sowie die Darstellungs- und Prüfungsmethoden derselben einer eingehenderen Besprechung zu unterwerfen. Wenn ferner hierbei zwischen einem anorganischen und einem organischen Theile der Chemie unterschieden wird, so ist eine derartige Eintheilung eine rein willkürliche, die jedoch im Interesse der Uebersichtlichkeit und zur Erleichterung des Studiums geboten erscheint.

In dem organischen Theile dieses Buches werden, da die Zahl der Verbindungen des Kohlenstoffes eine ausserordentlich grosse ist, nur diese, mit traditioneller Ausnahme des Kohlenstoffes selbst und der

wenigen Sauerstoff- und Schwefelverbindungen desselben eine eingehende Betrachtung finden, wogegen im zunächst vorliegenden anorganischen Theile letztere, sowie die übrigen bis jetzt bekannten einfachen Körper und die sich davon ableitenden Verbindungen eine nähere Erörterung erfahren sollen.

Natur der Materie.

Die Natur und die Constitution der Materie ist von den frühesten Zeiten an der Gegenstand häufiger Discussionen gewesen, ohne dass man jedoch diese so oft ventilirte Frage über den Bereich der Hypothese hinaus gehoben hätte. Die momentan fast allgemein herrschende Ansicht, welche am besten Rechenschaft giebt über die physikalischen und chemischen Veränderungen eines Körpers, ist die, dass man die Materie ansieht als eine Aneinanderlagerung ausserordentlich vieler und ausserordentlich kleiner, räumlich von einander getrennter Theilchen. Ist aber die Materie als ein solches Conglomerat kleiner Massentheilchen zu betrachten, so ist mit grosser Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dass man sie auch hierin zerlegen, sie theilen kann. In der That lehrt die Erfahrung, dass alle Körper theilbar sind, d. h. dass alle Körper sich mechanisch in immer kleinere und kleinere Partikelchen zerlegen lassen. Es drängt sich hierbei die Frage auf, lassen sich jene Theilungen bis in die Unendlichkeit fortsetzen, oder sind wir genöthigt, hierfür eine Grenze anzunehmen, über die hinaus eine gleichmässige Zerlegung nicht mehr möglich ist? Hierüber belehrt uns ein näheres Studium der Naturkörper; denn so weit die Erfahrung reicht, geht die Theilbarkeit derselben wohl über die Grenzen sinnlicher Wahrnehmung hinaus, jedoch nicht bis in die Unendlichkeit. Die Theilbarkeit der Materie ist eine begrenzte. Diese letzten, physikalisch nicht mehr weiter theilbaren Massentheilchen, aus denen wir uns die Materie bestehend denken, bezeichnet man als Molecüle, abgeleitet von *molecula*, dem Diminutivum von *moles*, die Masse.

Der Raum, welchen die Materie einnimmt, ist somit angefüllt von derartigen Molecülen. Dieselben sind jedoch nicht unmittelbar, nicht stetig, d. h. ohne jeden Zwischenraum an einander gelagert, sondern sie sind als räumlich von einander getrennt zu betrachten.

Es ist somit die Materie kein absolut solides Ganze, sondern durchsetzt von einer grossen Anzahl unendlich kleiner Zwischenräume — Poren — welche die einzelnen Massentheilchen — Molecüle — von einander trennen.

Schon die Betrachtung einer Reihe von physikalischen Phänomenen — der verschiedenen Aggregatzustände eines und desselben Körpers; des eigenthümlichen Einflusses, welchen die Wärme auf die Körper ausübt — macht eine derartige Annahme über die Natur der Körper unumgänglich nothwendig. Erwärmen wir beispielsweise ein Stück Eisen, so beobachten

wir, dass sich sein Volum vergrössert; es dehnt sich aus unter dem Einfluss der Wärme. Das Umgekehrte tritt ein, wenn die Temperatur desselben erniedrigt wird; das Volum verkleinert sich, es zieht sich zusammen. Worauf beruht diese Ausdehnung beziehungsweise Zusammenziehung? Sicherlich doch nur auf einer Vergrösserung oder Verkleinerung der zwischen den kleinen Massentheilchen — Molecülen — befindlichen Zwischenräume. Die Molecüle haben somit unter dem Einfluss der Wärme das Bestreben, sich von einander zu entfernen, oder umgekehrt bei Temperaturerniedrigung sich einander zu nähern. Wenn man also annimmt, dass die einzelnen Molecüle eines Körpers durch eine gewisse Kraft — Cohäsion — zusammengehalten werden, so muss die Wärme in ihrem Einflusse in directem Gegensatze hierzu stehen, indem sie die zwischen den Molecülen thätige Anziehungskraft vermindert oder theilweise aufhebt und so die Zwischenräume grösser und grösser macht. Es besteht daher das Wesen der Ausdehnung eines Körpers durch Wärme nur in der Erweiterung der zwischen den einzelnen Molecülen befindlichen Räume, nicht etwa in einer Ausdehnung der Molecüle selbst, ebenso wie die Volumverminderung durch Temperaturerniedrigung nur auf eine Zusammenziehung, eine Contraction jener Molecülzwischenräume zurückzuführen ist.

Auf denselben Verhältnissen beruhen die Volumverminderungen und Vermehrungen, die bei Vergrösserung oder Verringerung des auf einem Körper lastenden Druckes stattfinden. Aehnlich verhält es sich auch mit den Veränderungen der sogenannten Aggregatzustände, dem Uebergange eines festen Körpers in den flüssigen oder gasförmigen Zustand und umgekehrt (s. S. 16).

Ueber die Natur der zwischen den einzelnen Molecülen befindlichen Zwischenräume befinden wir uns im Unklaren, und bewegen uns auf dem Gebiete der Hypothese. Soviel scheint jedoch mit einiger Sicherheit anzunehmen zu sein, dass sie nicht absolut, d. h. im Sinne des Vacuums leer sind, ebensowenig wie sie mit einer wägbaren Materie angefüllt sein können. Man hat daher diese für unsere Sinne nicht wahrnehmbare, unwägbare Substanz, welche die einzelnen Molecüle gleichsam wie eine Atmosphäre einhüllt, mit dem Welt- oder Lichtäther identificirt, sie auch als Kraft- oder Wärmesphären bezeichnet, ohne jedoch hierdurch über die Unsicherheit, welche über die Natur und die Verhältnisse derselben herrscht, hinauszukommen.

Mit der Annahme der Molecüle ist indessen die Hypothese, welche man über die Natur der Materie aufgestellt hat, nicht abgeschlossen, indem dieselben noch einer weiteren Zerlegung fähig sind. Schon aus der Natur der sogenannten zusammengesetzten Körper geht hervor, dass in dem Molecül derselben noch weitere Bestandtheile enthalten sein müssen.

Zerlegt man ein Eispartikelchen auf mechanische Weise in immer kleinere und kleinere Theilchen, ja setzt man diese Theilung, nachdem dasselbe verflüssigt und in Dampfform übergeführt ist, so weit fort, bis man zur Grenze derselben gelangt, ja bis man bei jenen physikalisch

nicht mehr theilbaren kleinsten Theilchen, den Molecülen, angelangt ist, so sind letztere doch noch immer als Massentheilchen des unveränderten Wassers zu betrachten. Nun haben wir aber bereits gesehen, dass das Wasser weiter auf chemischem Wege zerlegt werden kann, und haben, wenn auch vorläufig nur dem Namen nach, den Wasserstoff und den Sauerstoff als dessen nähere Bestandtheile kennen gelernt. Es muss somit auch jenes physikalisch nicht mehr theilbare Theilchen, das Wassermolecül, noch einer weiteren chemischen Zerlegung fähig sein. Diese weiteren Bestandtheile der Molecüle, also jene kleinsten Theilchen, welche man nicht mehr durch physikalische Theilung, sondern nur durch chemische Action erschliessen kann, bezeichnet man als Atome. Man versteht daher unter einem **Atom**, die kleinste, weder **chemisch** noch **physikalisch** mehr theilbare Menge eines einfachen Stoffes — Elementes — welche in einem Molecül enthalten ist, resp. welche in das Molecül einer chemischen Verbindung einzutreten vermag.

Wogegen man als **Molecül** das kleinste, physikalisch nicht mehr theilbare Theilchen eines Körpers — gleichgültig ob einfacher oder zusammengesetzter Körper, Element oder chemische Verbindung — welches im freien Zustande existiren kann, bezeichnet.

B. Allgemeine physikalische Beziehungen.

Obschon die Gebiete der Chemie und Physik in der Beobachtung und Charakterisirung der Erscheinungen mannigfache Verschiedenheiten zeigen, und obschon diese Theilung der Arbeit bei der Menge des zu untersuchenden Materials sich stets als eine fördernde erwiesen hat, so lehrt doch eine überaus grosse Anzahl von Erscheinungen, dass eine derartige Theilung der Gebiete nur eine willkürliche ist, indem als Theile eines einheitlichen Ganzen, bald die Physik in das Feld der Chemie, bald die Chemie in das der Physik hinübergreift. Mehr als eine Theorie und wissenschaftliche Anschauungsweise, die zunächst nur auf chemischem Gebiete zur Entwickelung und Annahme kam, hat nach längerer oder kürzerer Zeit sich auch als nothwendig auf dem anderen herausgestellt. Umgekehrt haben eine Reihe rein physikalischer Grundsätze sich zum Verständniss der Chemie und zur bündigen Erklärung der auf diesem Gebiete beobachteten Erscheinungen als unbedingt erforderlich erwiesen. So haben die Gesetze der Schwere, der Cohäsion und Adhäsion, des Lichtes, der Electricität und in der Neuzeit in besonders fruchtbringender Weise auch die der mechanischen Wärmetheorie eine Anwendung in ihren Lehren auf die Erklärung chemischer Erscheinungen gefunden. Es ist daher vom Standpunkte der Chemie aus unbedingt erforderlich, auch dem physikalischen Verhalten der Körper Rechnung zu tragen und

somit bei der Charakterisirung eines einfachen Körpers (Element) oder eines zusammengesetzten (chemische Verbindung) nicht allein auf die chemischen Kennzeichen, sondern auch auf die physikalischen Eigenthümlichkeiten desselben Rücksicht zu nehmen.

Es mag daher zunächst eine Erörterung der allgemeinen physikalischen Beziehungen der Körper, so weit es der Zweck des vorliegenden Buches zu erfordern scheint, hier Platz finden.

Maass.

Wie bereits in Vorstehendem erwähnt, nehmen alle Körper einen Raum ein, haben also einen bestimmten, ebenso wie jede räumliche Ausdehnung messbaren Inhalt — Volum. Die lineare Einheit, welche man bis vor etwa einem Jahrzehnt in den verschiedenen Staaten den Maassen der Länge, der Fläche und des Raumes zu Grunde legte, war eine ziemlich willkürliche und daher von einander sehr abweichende. Erst seit gedachtem Zeitpunkte ist man in den meisten Ländern überein gekommen, alle Maasse auf eine gemeinsame lineare Einheit zu basiren, nämlich auf das ursprünglich französische Längenmaass, das Meter — le mètre.

Das Meter ist der zehnmillionste Theil eines Meridianquadranten der Erde. Um zunächst weitere Abstufungen dieser Grundeinheit des Längenmaasses zu erhalten, wurde dasselbe einer Vervielfachung und Theilung nach dem Decimalsystem unterworfen, und zwar gebrauchte man für die decimale Multiplication die griechischen Vorsatzwörter Deka- (10), Hekto- (100), Kilo- (1000); für die decimale Division dagegen die lateinischen Vorsatzwörter Deci- (10), Centi- (100), Milli- (1000).

In naher Beziehung zu dem Längenmaasse steht das Flächenmaass, dem man als Einheit das Quadratmeter — ein rechtwinkliges Viereck mit je ein Meter langen Seiten — zu Grunde legt.

Als Einheit der Raummaasse — Hohl- und Körpermaasse — dient je nach der Grösse der zu messenden Körper ein Würfel, welcher ein Quadratmeter zur Grundfläche hat = 1 Cubikmeter, oder ein Würfel, der auf dem hundertsten Theile jener Grundfläche sich erhebt = 1 Cubikdecimeter oder 1 Liter.

Hohl- oder Körpermaasse.

Einheit: 1 Cubikdecimeter = 1 Liter.

a. Mehrfache des Liters.

		Liter
1 Liter	=	1
1 Dekaliter	=	10
1 Hektoliter	=	100
1 Kiloliter oder 1 Cubikmeter	=	1000

b. Theile des Liters.

		Liter
1 Liter	=	1
1 Deciliter	=	0,1
1 Centiliter	=	0,01
1 Milliliter oder 1 Cubikcentimeter	=	0,001

Cubikmeter (Kiloliter)	Hektoliter	Dekaliter	Liter
1	10	100	1000
	1	10	100
		1	10

Liter	Deciliter	Centiliter	Milliliter (Cubikcentimeter)
1	10	100	1000
	1	10	100
		1	10

Wage und Gewicht.

Vermöge der Anziehungskraft, welche die Erde auf alle Körper und ins Besondere auf die, welche sich auf ihrer Oberfläche befinden, ausübt — Schwerkraft, Gravitation — haben dieselben das Bestreben, sich dem Mittelpunkte derselben zu nähern. Werden die Körper durch irgend ein Hinderniss, eine Unterlage etc. an diesem Bestreben gehindert, so müssen sie naturgemäss auf jenes Hinderniss, auf jene Unterlage etc. einen Druck ausüben. Die Summe dieses Druckes, welchen ein Körper in Folge dieser Anziehungskraft der Erde auf seine Unterlage ausübt, bezeichnet man als das Gewicht desselben — absolutes Gewicht.

Das Gewicht eines Körpers ist stets proportional seiner Masse, wobei unter letzterer das Product aus Volumen und Dichtigkeit zu verstehen ist. Zur genauen Bestimmung desselben dient die Wage, deren Theorie auf dem Gleichgewichte von Kraft und Last, einem auf dem Gebiete der Physik abzuhandelnden Gesetze beruht.

Die Brauchbarkeit einer Wage hängt ab von ihrer Richtigkeit und ihrer Empfindlichkeit, worauf dieselbe daher vor dem Gebrauch zu prüfen ist.

Die Richtigkeit derselben wird durch folgende Umstände bedingt:

1) Der Schwerpunkt muss unter der Drehungsaxe — Unterstützungspunkt — liegen.

2) Die Aufhängungspunkte der Wagschalen müssen mit der Drehungsaxe — Unterstützungspunkt — in einer Ebene liegen.

3) Die Arme der Wage müssen gleich lang sein, die Aufhängungspunkte der Schalen gleich weit vom Unterstützungspunkte liegen.

Die Empfindlichkeit derselben hängt dagegen hauptsächlich ab von der möglichst geringen Reibung der Schneiden in den betreffenden Pfannen; der hinlänglich nahen Lage des Schwerpunktes am Unterstützungspunkte, sowie von der möglichst leichten Construction, unbeschadet natürlich der Festigkeit und Haltbarkeit derselben.

Die Bestimmung des Gewichtes eines Körpers geschieht auf die Weise, dass man durch die Wage ermittelt, wie viel Masseneinheiten eines anderen Körpers erforderlich sind, um dem von jenem auf seine Unterlage — die eine Wagschale — ausgeübten Drucke das Gleichgewicht zu halten. Die hierzu erforderlichen Masseneinheiten anderer Körper sind behufs Erzielung allgemein verständlicher Resultate conventioneller Natur, d. h. man ist übereingekommen, gewisse derartige Masseneinheiten als Norm festzusetzen, um damit das Gewicht anderer Körper zu bemessen und auszudrücken. Diese Masseneinheiten bezeichnet man als Gewichte. Obschon wohl für alle civilisirten Völker der Gedanke nahe lag, eine gleiche Gewichtseinheit den Gewichtssystemen zu Grunde zu legen, so war dies doch bis vor Kurzem durchaus nicht der Fall, denn auch auf gewichtlichem Gebiete herrschte dieselbe Verschiedenheit, dieselbe Verwirrung wie in den Maassen. Erst der Neuzeit gebührt das Verdienst, durch Einführung des früher französischen Gewichts, des Grammgewichts, eine Einheit und Gleichförmigkeit auch in dieser Beziehung geschaffen zu haben.

Als Einheit dieses Gewichtssystemes nahmen die Franzosen das Gewicht eines Cubikcentimeters Wasser von 4⁰ (der Temperatur, bei welcher dasselbe seine grösste Dichtigkeit besitzt) an und bezeichneten dies als ein Gramm (von Gramma, dem Namen eines kleinen griechischen Gewichtes).

Durch decimale Multiplication und Division dieser Gewichtseinheit, unter Vorsetzung der bereits bei den Maassen gebrauchten griechischen und lateinischen Vorsilben, ergaben sich dann die übrigen Gewichte.

Gewichte.

Einheit: 1 Gramm.

a. Mehrfache des Gramms.

		Gramm
1 Gramm	=	1
1 Dekagramm	=	10
1 Hektogramm	=	100
1 Kilogramm	=	1000

b. Theile des Gramms.

		Gramm
1 Gramm	=	1
1 Decigramm	=	0,1
1 Centigramm	=	0,01
1 Milligramm	=	0,001

Dasselbe Verhältniss stellen folgende Tabellen dar:

Kilogramm		Hektogramm		Dekagramm		Gramm
1	=	10	=	100	=	1000
		1	=	10	=	100
				1	=	10

Gramm		Decigramm		Centigramm		Milligramm
1	=	10	=	100	=	1000
		1	=	10	=	100
				1	=	10

Specifisches Gewicht.

Nimmt man bei der Bestimmung des Gewichtes eines Körpers auch Rücksicht auf das Volum desselben, so gelangt man zu dem Volum- oder specifischen Gewichte.

Alle Angaben, die wir über das specifische Gewicht eines Körpers machen, sind keine absoluten, sondern nur Verhältnisszahlen, welche ausdrücken, wie vielmal schwerer oder leichter ein bestimmtes Volum eines Körpers ist, als das gleiche Volum eines anderen. Es war daher erforderlich, um gemeinverständliche Resultate zu erzielen, das Verhältniss von Gewicht zu Volum eines bestimmten Körpers als Einheit = 1 anzunehmen. Man ist nun übereingekommen, bei der Angabe der specifischen Gewichte von festen und flüssigen Körpern das specifische Gewicht des Wassers = 1,000 zu setzen, also zu ermitteln, wie vielmal schwerer ein bestimmtes Volum derselben ist als ein gleiches Volum Wasser, wenn dasselbe gleich 1,000 gesetzt wird. Wenn wir sonach sagen, das specifische Gewicht des Platins ist 21,5 oder das des Quecksilbers 13,5, so wollen wir damit nur ausdrücken, dass ein bestimmtes Volum Platin 21,5 mal, ein bestimmtes Volum Quecksilber 13,5 mal schwerer sei als ein gleiches Volum Wasser. Handelt es sich somit um die Ermittelung des specifischen Gewichtes eines festen oder flüssigen Körpers, so handelt es sich um nichts Anderes, als um Ermittelung des Gewichtes eines bestimmten Volums desselben, wenn das Gewicht eines gleichen Volums Wasser = 1 beträgt.

Als conventionelle Einheit der specifischen Gewichte gasförmiger Körper betrachtete man früher die atmosphärische Luft, jedoch hat man es in neuerer

Zeit für zweckmässiger gefunden, das specifisch leichteste aller Gase, den Wasserstoff, als Einheit zu benutzen. Das specifische Gewicht eines Gases ermitteln heisst also nichts Anderes, als ermitteln, wie vielmal ein bestimmtes Volum desselben schwerer ist als ein gleiches Volum atmosphärischer Luft oder Wasserstoff, je nachdem man das specifische Gewicht dieses odes jenes Gases als Einheit (= 1) annimmt.

Ein wesentlicher, bei Bestimmungen von specifischen Gewichten zu berücksichtigender Factor ist die Temperatur der zu vergleichenden Körper, indem die Wärme das Volum derselben vermehrt, mithin deren Dichtigkeit vermindert. Zwar bleibt das absolute Gewicht bei Zufuhr von Wärme dasselbe, nicht so das Gewicht des Volums oder das specifische Gewicht, welches sich in dem Maasse ändern muss, als sich jenes vermehrt oder vermindert. Während so z. B. 1 ccm Wasser von $+ 4^0$ (der grössten Dichtigkeit) 1 g wiegt, besitzt dasselbe Volum bei 20^0 nur noch ein Gewicht von 0,9982 g. Es ist also das specifische Gewicht des Wassers bei $+ 4^0 = 1{,}00$, bei $20^0 = 0{,}9982$. Anders verhält es sich mit dem absoluten Gewicht. Jenes Gramm Wasser, welches bei $+ 4^0$ einen Cubikcentimeter ausfüllt, bleibt immer ein Gramm, es wird nicht schwerer und nicht leichter, wenn auch die Temperatur erniedrigt oder erhöht wird. Nur sein Volum ist es, welches eine Veränderung erleidet, mithin auch nur das, jenes betreffende Gewicht, das specifische oder Volumgewicht. Und zwar ist dasselbe im Allgemeinen um so niedriger, je höher die Temperatur, um so höher, je niedriger dieselbe ist, oder mit anderen Worten, das specifische Gewicht fester Körper verhält sich umgekehrt proportional der durch den Wechsel der Temperatur herbeigeführten Volumsänderungen. Dasselbe gilt bei gasförmigen Körpern nicht allein von der Temperatur, sondern auch von dem Drucke, welcher ebenso wie jene bald eine Vermehrung, bald eine Verminderung des Volums und eine dadurch bedingte Verschiedenartigkeit in dem specifischen Gewichte veranlassen kann. Es ist somit bei Bestimmungen von specifischen Gewichten fester und flüssiger Körper die betreffende Temperatur, bei gasförmigen dagegen Temperatur und Druck zu berücksichtigen.

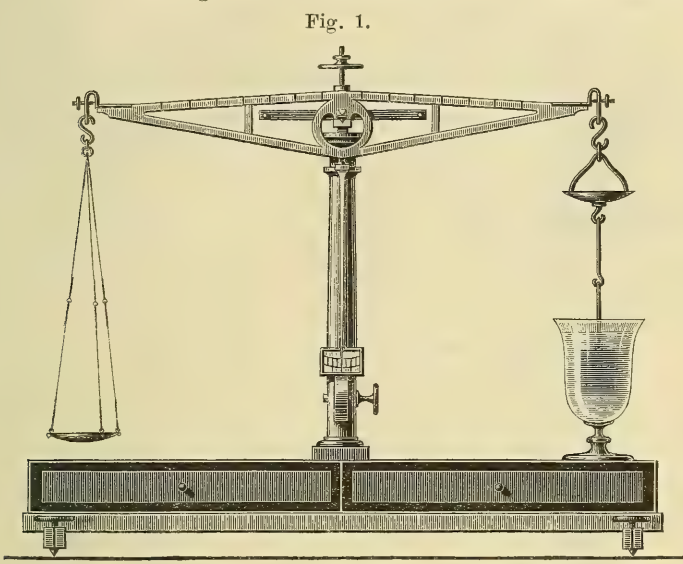
Ermittelung des specifischen Gewichtes.

I. Feste Körper.

Die meisten der Methoden, welche zur Bestimmung des specifischen Gewichtes fester Körper dienen, basiren auf dem Erfahrungssatze, dass ein Körper, gewogen innerhalb einer Flüssigkeit, um soviel weniger als ausserhalb derselben wiegt, als das Gewicht der verdrängten Flüssigkeit beträgt. (Archimedes' Princip.) Wiegt also beispielsweise ein Cubikcentimeter Platin 21,5 g, so beträgt das Gewicht desselben in Wasser genommen nur 20,5 g, es muss also $21{,}5 - 20{,}5 = 1$ g das Gewicht eines gleichen Volums, d. h. eines Cubikcentimeters Wasser sein. Man kennt so das absolute Gewicht eines Cubikcentimeters Platin, sowie das eines Cubikcentimeters Wasser, und wird so auch leicht das Verhältniss, in dem beide zu einander stehen, oder ihr specifisches Gewicht finden, indem man mit letzterem in ersteres dividirt. Es ergiebt sich somit das specifische Gewicht des Platins als $\frac{21{,}5}{1} = 21{,}5$. Zur Ausführung derartiger Bestimmungen bedient man sich der hydrostatischen Wage, deren Einrichtung beistehende Fig. 1 veranschaulichen mag. Der

dem specifischen Gewicht nach zu untersuchende Körper wird zunächst mittelst eines Pferdehaares oder mittelst äusserst feinen Golddrahtes an das Häkchen der kürzeren Wagschale befestigt und durch Auflegen von Gewichten auf die andere Wagschale das absolute Gewicht desselben bestimmt (g).

Fig. 1.



Hierauf lässt man den fraglichen Körper in Wasser von gleicher Temperatur (t) wie die Luft eintauchen und stellt durch Auflegen von Gewichten auf die kurze Wagschale das Gleichgewicht wieder her. Die hierzu erforderliche Gewichtsmenge g' drückt mithin das Gewicht eines gleich grossen Volums Wasser bei der nämlichen Temperatur aus und es ergiebt sich so das specifische Gewicht des fraglichen Körpers bei der Temperatur (t) als $\frac{g}{g'}$.

Bezüglich der Modificationen obiger Bestimmungsmethode für Körper, welche leichter sind als Wasser oder welche sich darin lösen oder sich damit zersetzen, sowie über weitere Methoden der specifischen Gewichtsbestimmung fester Körper sind die Lehrbücher der Physik zu befragen.

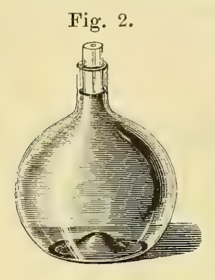
II. Flüssige Körper.

Die Bestimmung des specifischen Gewichtes einer Flüssigkeit kann entweder direct durch unmittelbare Vergleichung gleicher Volumina Wassers und der zu bestimmenden Flüssigkeit mittelst des sogenannten Pyknometers, Dichtigkeitsmessers, oder indirect durch deren mittelbare Vergleichung, unter Anwendung von Senkwagen, Aräometern, oder der Mohr'schen Wage geschehen.

Die Pyknometer bestehen aus dünnwandigen Glasfläschchen umstehender Form (Fig. 2, a. f. S.) mit eingeriebenem, meistens capillar durchbohrtem Glasstopfen, deren Gewichtsinhalt an Wasser man für eine bestimmte Temperatur (15° C. oder 17,5° C.) ein für alle Mal genau bestimmt hat. Soll nun das specifische Gewicht einer beliebigen anderen Flüssigkeit bestimmt werden, so wird

das Gläschen mit derselben genau angefüllt und bei einer Temperatur, die der festgestellten (15 oder 17,5° C.) entspricht, gewogen. Dividirt man dann letzteres Gewicht durch ersteres, so ergiebt der Quotient das specifische Gewicht der fraglichen Flüssigkeit bei der betreffenden Temperatur. Betrug zum Beispiel der Inhalt des Fläschchens bei 15° C. an Wasser 15,2 g und der gleiche Inhalt von Chloroform von 15° C. 22,7 g, so ist $\frac{22,7}{15,2} = 1,493$ das specifische Gewicht desselben bei einer Temperatur von 15° C.

Fig. 2.



Obschon diese Art der specifischen Gewichtsbestimmung für alle Flüssigkeiten Anwendung finden kann, so ist dieselbe doch vielfach in der Praxis durch andere, mittelbare oder indirecte Methoden ersetzt worden. Eine der am häufigsten zur Anwendung gebrachten ist die mittelst der sogenannten Senkwagen oder Aräometer auszuführende.

Fig. 3.

Die Aräometer sind aus dünnem Glas angefertigte, innen hohle Instrumente, deren Bestimmung ist, in Flüssigkeiten zu schwimmen. Ihre Anwendung basirt auf dem Erfahrungssatze, dass ein in einer Flüssigkeit schwimmender Körper in derselben um so tiefer einsinkt, je geringer die Dichtigkeit oder das specifische Gewicht der Flüssigkeit ist, um so weniger dagegen, je höher dasselbe ist.

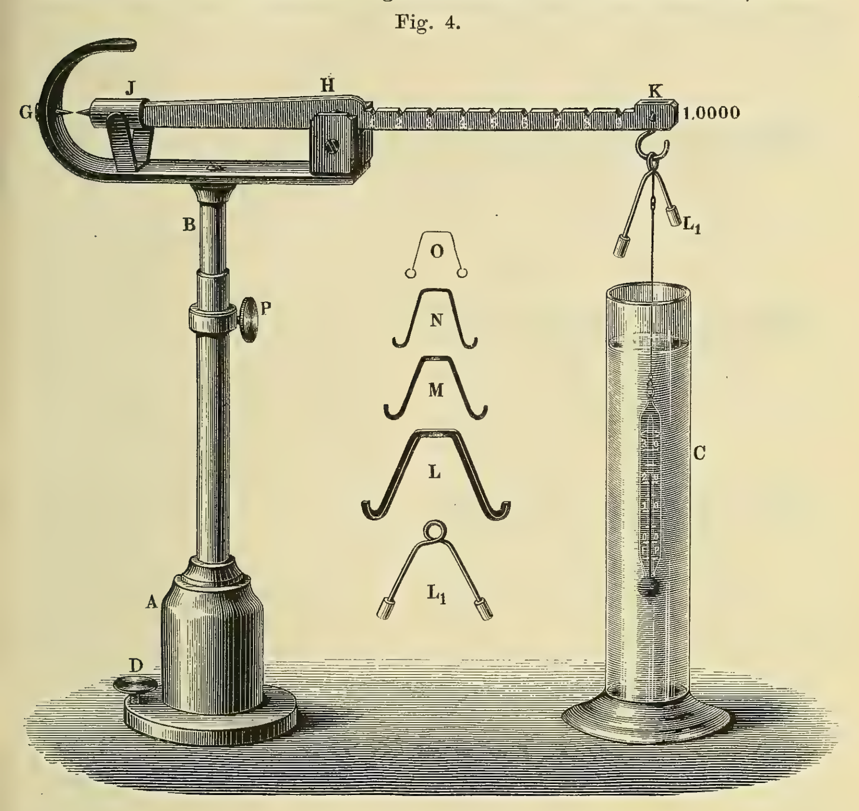
Ihrer specielleren Einrichtung nach unterscheidet man Aräometer mit veränderlichem Gewicht (Gewichtsaräometer) und Aräometer mit unveränderlichem Gewicht (Scalenaräometer).

Häufiger als die Gewichtsaräometer sind die Scalenaräometer im Gebrauch. Es sind dies cylindrische, mit Luft gefüllte Glasgefässe, welche unten in eine mit Quecksilber gefüllte Kugel, oben in eine röhrenförmige, geschlossene Verlängerung, welche innen die Scala trägt, auslaufen (Fig. 3). Ein solches Instrument wird um so tiefer in eine Flüssigkeit eintauchen, je weniger dicht dieselbe ist und umgekehrt. An den Scalen des Aräometers sind nun Punkte markirt, bis zu denen dasselbe erfahrungsmässig in Flüssigkeiten von bekanntem specifischem Gewicht eintaucht und es ist letzteres an jenen Stellen notirt, so dass nach dem Grade des Einsinkens des Instrumentes in einer beliebigen Flüssigkeit unmittelbar das betreffende specifische Gewicht an der Scala abgelesen werden kann. Derartige Aräometer bezeichnet man als rationelle. Von diesen unterschieden sind die Aräometer mit empirischen Scalen, auf denen sich die verschiedenen specifischen Gewichte durch empirisch angenommene Grade angezeigt finden, welche erst dann durch entsprechende Tabellen auf das wirkliche specifische Gewicht reducirt werden müssen. (So die Aräometer von Baumé, Beck etc.)

Ein weiterer zur specifischen Gewichtsbestimmung von Flüssigkeiten, namentlich in der pharmaceutischen Praxis, häufig angewendeter Apparat ist die nach ihrem Entdecker benannte Mohr'sche Wage. Dieselbe basirt auf dem Erfahrungssatze, dass jeder in eine Flüssigkeit eingetauchte Körper gerade so viel an Gewicht verliert, als das durch ihn verdrängte Flüssigkeitsquantum wiegt. Lässt man nun ein und denselben Körper nach einander in verschiedene Flüssigkeiten eintauchen, so muss der hierbei auftretende

Gewichtsverlust proportional sein der Dichtigkeit oder dem specifischen Gewichte der betreffenden Flüssigkeit, da ja der verdrängte Flüssigkeitsraum überall der nämliche ist. Jede chemische Wage lässt sich leicht dazu benutzen, indem

Fig. 4.

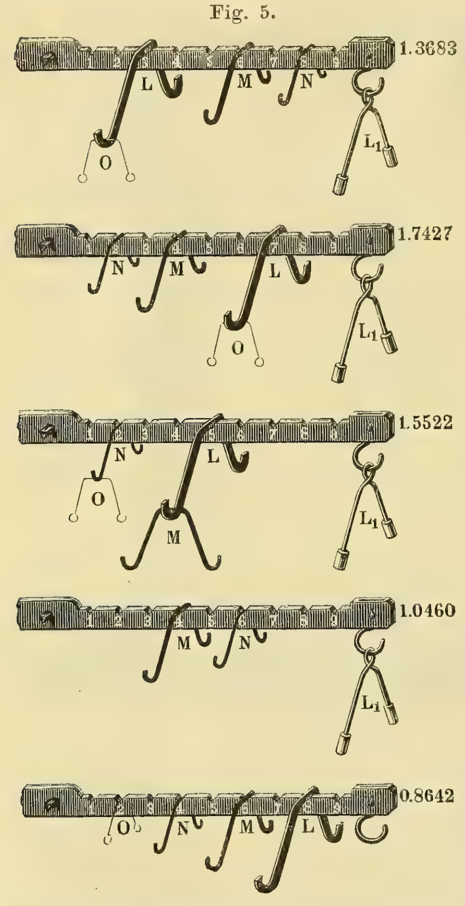


an Stelle der einen Schale an einem feinen Platindraht ein kleines Senkthermometer angehängt wird, welches jedoch der anderen Schale genau das Gleichgewicht halten oder eventuell durch Auflegen von Gewichten dazu gebracht werden muss. Der Gewichtsverlust, welchen das Thermometer beim Einsenken in eine Flüssigkeit erleidet, wird durch Aufhängen von Gewichtshäkchen auf der zugehörigen, genau von der Schneide bis zum Aufhängungspunkte des Thermometers in zehn gleiche Theile getheilten Seite des Wagebalkens festgestellt. Diese Gewichtshäkchen haben gewöhnlich die durch Fig. 4 angezeigte Gestalt und sind meistens in drei verschiedenen Schweren vorhanden. Die Häkchen L und L_1 sind so schwer als der Gewichtsverlust des Thermometers in destillirtem Wasser beträgt, das Häkchen $M = {}^1/_{10}$ des Gewichts von L oder L_1, das Häkchen $N = {}^1/_{100}$, das Häkchen $O = {}^1/_{1000}$ desselben [1]).

[1]) Das Häkchen L_1, welches dem Gewichte nach $= L$ ist, ist zu einer Oese zusammengebogen, um anstatt auf Theilstrich 10, mit dem Senkthermometer in den am Ende des Balkens befindlichen Haken gehängt zu werden. L $(= L_1)$ dient zur Markirung der ersten Decimalstelle.

Soll nun mit dieser Wage das specifische Gewicht einer Flüssigkeit bestimmt werden, so wird letztere in ein geeignetes cylindrisches Gefäss gethan, das Senkthermometer eingetaucht und durch Auflegen der Gewichtshäkchen das Gleichgewicht wieder hergestellt. Das Häkchen L_1 oder L auf 10, dem Ende des Wagebalkens, entspricht dann dem specifischen Gewicht 1,0, dasselbe auf dem Theilstrich 5 = 0,5. Ist das Häkchen L_1 oder L zur Herstellung des Gleichgewichtes zweimal erforderlich, z. B.: das eine auf Theilstrich 10, das andere auf 5, so ergiebt sich daraus als specifisches Gewicht 1,5. In den meisten Fällen wird bei genauen Bestimmungen noch die Anwendung des Häkchens M entsprechend dann der zweiten Decimalstelle, sowie die von N, welches die dritte angiebt, erforderlich sein. Die Temperatur der betreffenden Flüssigkeit wird direct durch das Senkthermometer angezeigt.

Fig. 5.



Auf denselben Principien beruht die Westphal'sche Wage, deren Balken durch einen ungleicharmigen Hebelarm gebildet wird (Fig. 4).

Die nebenstehenden Zahlen (Fig. 5) mögen die Lage der Häkchen bei einigen specifischen Gewichten erläutern.

III. Gasförmige Körper.

Wie bereits in Vorstehendem erwähnt, wird bei Bestimmungen specifischer Gewichte von Gasen oder Dämpfen entweder die Luft oder der Wasserstoff als Einheit zu Grunde gelegt, und zwar bei einer Temperatur von 0^0 und einem Druck von 760 mm Quecksilberhöhe. Sind letztere Bedingungen andere, so pflegen die ermittelten Daten noch auf jene, den Normaldruck (760 mm) und die Normaltemperatur von 0^0 reducirt zu werden.

Zur Bestimmung des specifischen Gewichtes eines Gases wird ein geräumiger, seinem Inhalt dem Volum nach genau bekannter Glasballon mit trockner Luft, oder nach dem Auspumpen mittelst der Luftpumpe mit trocknem Wasserstoffgas gefüllt und gewogen. Wird dann bei derselben Temperatur und demselben Druck der Ballon durch die Luftpumpe wieder entleert, sodann mit dem zu bestimmenden Gase gefüllt und wieder gewogen, so lässt sich aus den so ermittelten Zahlen leicht das specifische Gewicht des betreffenden Gases berechnen.

Ueber den Einfluss der Wärme auf die Eigenschaften der Körper.

Nachdem in Vorstehendem schon einige der hauptsächlichsten Veränderungen, welche die Körper unter dem Einfluss der Wärme erleiden, besprochen worden sind, mögen hier zunächst noch einige Beziehungen, die vom praktischen Standpunkte aus ein besonderes Interesse beanspruchen, erörtert werden.

Auf der Erfahrung, dass alle Körper ohne Ausnahme, die festen, flüssigen und die gasförmigen, durch Wärmeaufnahme ihr Volum vergrössern, sich ausdehnen, durch Wärmeverlust dasselbe im Allgemeinen verkleinern, sich zusammenziehen, beruht die Einrichtung der Wärmemesser oder Thermometer. Diese Volumveränderung ist jedoch nur für gasförmige Körper eine gleichförmige, d. h. eine der Temperatur direct proportionale. Bei Flüssigkeiten ist dies mit Ausnahme des Quecksilbers nicht der Fall und ebensowenig bei festen Körpern. Es können somit genaue Wärmemessungen nur an der Ausdehnung eines Gases (Luftthermometer) oder an der des Quecksilbers (Quecksilberthermometer) gemacht werden. Letztere sind die gebräuchlichsten.

Dieselben bestehen aus einem engen, der Länge nach gleichweiten, geschlossenen Glasrohr, welches am unteren Ende zu einer Kugel erweitert ist. Dasselbe ist theilweise mit Quecksilber gefüllt, der damit nicht angefüllte Raum dagegen luftleer. Mit einem derartigen Instrument misst man die Temperatur eines Körpers, indem man dasselbe in innige Berührung mit dem letzteren bringt und die Ausdehnung oder Verkürzung misst, welche der Quecksilberfaden dadurch erleidet. Um nun dieses Steigen und Sinken des Quecksilbers näher präcisiren zu können, war es erforderlich, gewisse Temperaturen, bei denen das Quecksilber immer eine gleiche Ausdehnung erleidet, zu Grunde zu legen. Diese sind die Temperatur des schmelzenden Eises (Nullpunkt oder Gefrierpunkt) und die des siedenden Wassers (Siedepunkt), beide bei Normaldruck von 760 mm Quecksilbersäule genommen. Den Schmelzpunkt des Eises bezeichnet man mit 0^0, den Punkt, bis zu welchem das Quecksilber beim Eintauchen des Thermometers in siedendes Wasser steigt, nach Celsius mit 100^0, nach Réaumur mit 80^0, so dass der Abstand zwischen Gefrier- und Siedepunkt (Fundamentalabstand) nach Celsius in 100 Theile (Grade), nach Réaumur nur in 80 getheilt ist.

Das in England sehr gebräuchliche Fahrenheit'sche Thermometer bezeichnet den Gefrierpunkt mit 32 Grad, den Siedepunkt mit 212 Grad, theilt also den Fundamentalabstand in 180 gleiche Theile. (Fahrenheit bestimmte den 0^0-Punkt seiner Thermometer durch eine Mischung von Schnee und Kochsalz.)

100^0 C. sind dem absoluten Werthe nach somit gleich 80^0 R. und gleich 180^0 F. oder

$$5^0 \text{ C.} = 4^0 \text{ R.} = 9^0 \text{ F.}$$

Um aber die Angaben des einen Thermometers in die des anderen überzuführen, hat man zu berücksichtigen, dass die Nullpunkte nicht zusammenfallen. Folgende Gleichungen mögen hierzu dienen:

Cels.^{0} in Réaum.^{0} $R.^0 = \frac{C.^0 \times 4}{5}$

Réaum.^{0} in Cels.^{0} $C.^0 = \frac{R.^0 \times 5}{4}$

Fahr.^{0} in Réaum.^{0} $R.^0 = \frac{(F.^0 - 32) \times 4}{9}$

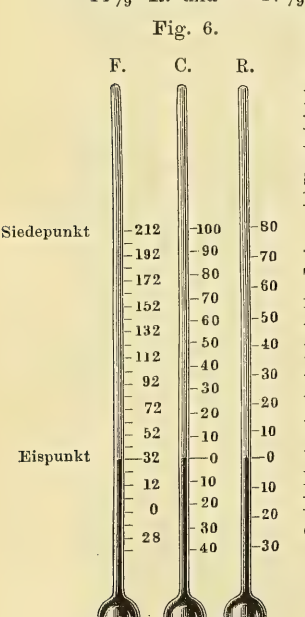
Fahr.^{0} in Cels.^{0} $C.^0 = \frac{(F.^0 - 32) \times 5}{9}$

Réaum.^{0} in Fahr.^{0} $F.^0 = \frac{R.^0 \times 9}{4} + 32$

Cels.^{0} in Fahr.^{0} $F.^0 = \frac{C.^0 \times 9}{5} + 32.$

Der Nullpunkt der Fahrenheit'schen Thermometerscala entspricht somit — $14\frac{2}{9}^0$ R. und — $17\frac{7}{9}^0$ C. (Fig. 6). Für Temperaturen, welche niedriger sind als die des schmelzenden Eises, sowie für die, welche über der des siedenden Wassers liegen, werden die Theilungen der Thermometerscala über jene Punkte hinaus in denselben Abstandsgrössen, in welche der Fundamentalabstand zerlegt ist, fortgesetzt. Die Grade über 0 werden mit + (plus) bezeichnet, oder Wärmegrade genannt, die unter 0 mit — (minus) oder als Kältegrade charakterisirt.

Fig. 6.



Da das Quecksilber bei + 360^0 siedet und bei — 39,5^0 erstarrt, so kann dasselbe nur innerhalb dieser Temperaturen und, wie die Erfahrung lehrt, auch nur innerhalb gewisser Abstände von diesen Grenztemperaturen zur Wärmemessung verwendet werden. Für höhere Temperaturen bedient man sich der Pyrometer, welche auf der Ausdehnung fester Körper durch Wärme beruhen (Platinpyrometer) oder sich wie das von Wedgewood construirte auf das Schwinden des Volums von Thonstückchen in der Hitze gründen. Auch haben Luftthermometer hierzu Verwendung gefunden. Zur Bestimmung von Temperaturen unter — 39^0 dienen die Luft- und Weingeistthermometer.

Aggregatzustand.

Bei Besprechung der Natur der Materie ist erläutert worden, dass alle Körper als Aneinanderlagerungen (Aggregate) von Molecülen zu betrachten sind, welche durch Cohäsion zusammengehalten werden. Die Art oder der Zustand, in welchem sich ein Körper als ein derartiges Aggregat zeigt, nennt man seinen Aggregatzustand. Man kennt deren drei, den festen, den flüssigen und den luft- oder gasförmigen.

Der Aggregatzustand der Körper ist jedoch kein absoluter, sondern ein relativer, veränderlicher, indem ein und derselbe Körper bald fest, bald flüssig, bald gasförmig sein kann. So ist das Quecksilber, wie in Vorstehendem erwähnt, ein flüssiger Körper, welcher jedoch sowohl in den festen (— 39,5^0), als auch in den gasförmigen Aggregatzustand übergeführt werden kann (+ 360^0).

Der Wechsel des Aggregatzustandes eines Körpers wird bedingt durch eine Veränderung der Temperatur und des Druckes.

Durch Erhöhung der Temperatur werden feste Körper flüssig; flüssige dampfförmig. Umgekehrt können durch Temperaturerniedrigung gasförmige Stoffe zu Flüssigkeiten verdichtet werden; Flüssigkeiten zu festen Körpern erstarren. Aehnliche Veränderungen führt ein Wechsel des Druckes herbei.

Einige Beispiele mögen diese Veränderungen des Aggregatzustandes, herbeigeführt durch Veränderung der Temperatur und des Druckes, erläutern. Erhitzt man den bei gewöhnlicher Temperatur festen Phosphor auf 44^0, so wird er flüssig — er schmilzt; steigt die Temperatur auf 290^0, so wird er dampfförmig — er siedet. Während das Brom bei gewöhnlicher Temperatur eine braune Flüssigkeit ist, erstarrt es in kalten Wintern oder in nördlicheren Regionen zu einer stahlgrauen, festen Masse. Andererseits bildet es aber auch schon bei Temperaturen, welche weit unter seinem Siedepunkte (+ 63^0), liegen, einen rothbraunen Dampf. Wird umgekehrt das bei gewöhnlicher Temperatur gasförmige Chlor auf eine Temperatur von — 40^0 abgekühlt, so verwandelt es sich in eine Flüssigkeit. Dieselbe Veränderung bewirkt auch eine Vermehrung des normalen Luftdruckes um drei Atmosphären (Quecksilbersäule von insgesammt 3 m Höhe). Die Temperatur sowohl, als auch die Stärke des Druckes, bei welcher die verschiedenen Körper eine derartige Veränderung des Aggregatzustandes erleiden, ist eine sehr verschiedene. Während einzelne feste Körper wie der in Vorstehendem erwähnte Phosphor nur einer geringen Temperaturerhöhung bedürfen, um zu schmelzen, sind zur Verflüssigung anderer die intensivsten Hitzegrade erforderlich (Platin, Gold etc.). Während andererseits manche Gase oder Dämpfe schon bei einer Temperatur, welche nur wenig niedriger als die des schmelzenden Eises ist, sich zu Flüssigkeiten verdichten (salpetrige Säure bei — 4^0), ist bei vielen anderen eine weit bedeutendere Wärmeentziehung erforderlich (Chlor — 40^0). Aehnliches gilt vom Druck.

Alle diese Veränderungen des Aggregatzustandes, mögen sie nun durch Veränderung der Temperatur oder des Druckes bewirkt werden, sind nur zurückzuführen auf eine Veränderung des Lagerungs- und Bewegungszustandes der einzelnen Molecüle des betreffenden Körpers. Der Uebergang eines festen Körpers in den flüssigen oder gasförmigen Zustand beruht nur darauf, dass die in dem festen Körper eng an einander gelagerten Molecüle von einander entfernt, dass durch theilweise Aufhebung der sie zusammenhaltenden Cohäsion die zwischen den Molecülen befindlichen Zwischenräume (Molecularzwischenräume) vergrössert werden und so den einzelnen Theilchen des Körpers in dem flüssigen Aggregatzustande eine leichtere Beweglichkeit und Verschiebbarkeit mitgetheilt wird, die sich natürlich bei der Ueberführung in Dampfform noch bedeutend erhöht. Die umgekehrte Erscheinung muss bei der Ueberführung eines Gases in eine Flüssigkeit oder einer Flüssigkeit in einen festen Körper eintreten.

Die Temperatur, bei der ein fester Körper flüssig wird, bezeichnet man als den Schmelzpunkt desselben; die, bei welcher er dampfförmigen Zustand annimmt, als den Siedepunkt.

Diejenige Temperatur, bei der eine Flüssigkeit fest wird, heisst der Erstarrungspunkt; die, bei welcher ein dampfförmiger Körper sich in eine Flüssigkeit verwandelt, seine Verdichtungstemperatur.

Schmelzpunkt, Siedepunkt, Erstarrungspunkt sowie Verdichtungstemperatur erleiden eine Veränderung durch einen Wechsel des Druckes. So wird der Siedepunkt erhöht durch eine Vermehrung des Druckes, herabgedrückt durch eine Verminderung desselben. Der Schmelzpunkt wird durch die Erhöhung des

äusseren Druckes nur wenig erhöht; der Erstarrungspunkt bei den meisten Flüssigkeiten erhöht, der des Wassers jedoch erniedrigt.

So siedet beispielsweise das Wasser unter dem gewöhnlichen, normalen atmosphärischen Drucke — gleich dem Drucke einer Quecksilbersäule von 760 mm Höhe — bei 100° C., wogegen es auf dem Gipfel des Montblanc, in der Höhe von 4772 m, wo der Druck der Atmosphäre nur noch 417 mm beträgt, schon bei circa 84° C. siedet. Steigert man dagegen den Druck auf zwei Atmosphären, so steigt damit auch der Siedepunkt, nämlich bei Wasser auf 121,5° C.

Sowohl die Erniedrigung des Siedepunktes durch eine Verminderung des Luftdruckes — Luftverdünnung —, als auch die Erhöhung desselben durch eine Vermehrung des Druckes haben eine practische Anwendung gefunden. Erstere um Flüssigkeiten zu verdampfen, welche bei ihrem normalen Siedepunkte schon eine Veränderung erleiden (z. B. das Verkochen des Zuckersyrups in dem sogenannten Vacuum), letztere um Wirkungen zu erzielen, welche durch normal siedende Flüssigkeiten nicht zu erreichen sind (z. B. das Kochen im Papin'schen Topfe).

Von weiterem Einflusse speciell auf den Siedepunkt und Erstarrungspunkt von Flüssigkeiten, selbst bei normalem Drucke, sind feste Körper, welche darin aufgelöst sind. Während hierdurch der Siedepunkt um ein Beträchtliches erhöht wird, wird der Erstarrungspunkt entsprechend erniedrigt. Eine gesättigte Auflösung von Kochsalz in Wasser (41,2 Salz auf 100 Wasser) siedet in Folge dessen erst bei 108,4° C., wogegen eine Lösung desselben Salzes, welche in 100 Thl. Wasser 25 Theile davon enthält, erst bei — 15,5° C. gefriert. Man bedient sich solcher Salzlösungen, um in denselben Abdampf- oder Destilliergefässe mit grösserer Sicherheit auf eine verhältnissmässig hohe Temperatur zu erwärmen, und bezeichnet sie dann als Bäder. So spricht man von Kochsalz-, Chlorzink-, Chlorcalciumbädern etc. im Gegensatz zu den Wasserbädern, in welchen eingesenkte Gefässe im Maximum die Temperatur des kochenden Wassers erreichen.

Da sowohl der Schmelzpunkt, als auch der Siedepunkt von Körpern unter normalem Drucke ein vollständig constanter und unveränderlicher ist, so bilden dieselben nicht allein charakteristische physikalische Eigenschaften, sondern bieten auch wichtige Anhaltspunkte für die Beurtheilung der Reinheit der betreffenden Körper.

Die Bestimmung des Schmelzpunktes von Substanzen, deren Schmelztemperatur innerhalb der Grenzen des Quecksilberthermometers liegt, pflegt in folgender Weise ausgeführt zu werden. Eine kleine Menge des zu bestimmenden Körpers wird in den unteren Theil eines capillar ausgezogenen Röhrchens beistehender Form gebracht (Fig. 7), letzteres sodann an einem Quecksilberthermometer mittelst eines Kautschukringes derartig befestigt, dass die Substanz in unmittelbarste Berrührung mit der Thermometerkugel gelangt (Fig. 8). Das so hergerichtete Thermometer wird dann in geeigneter Weise aufgehängt, in ein Becherglas mit Wasser oder Schwefelsäure — je nach der Höhe des zu bestimmenden Schmelzpunktes — eingetaucht und letzteres langsam durch eine untergestellte Gasflamme (Fig. 9) erhitzt. In dem Momente, wo der betreffende Körper in dem Röhrchen schmilzt, das untere Ende also durchsichtig wird, liest man die Temperatur des Thermometers als die des Schmelzpunktes ab.

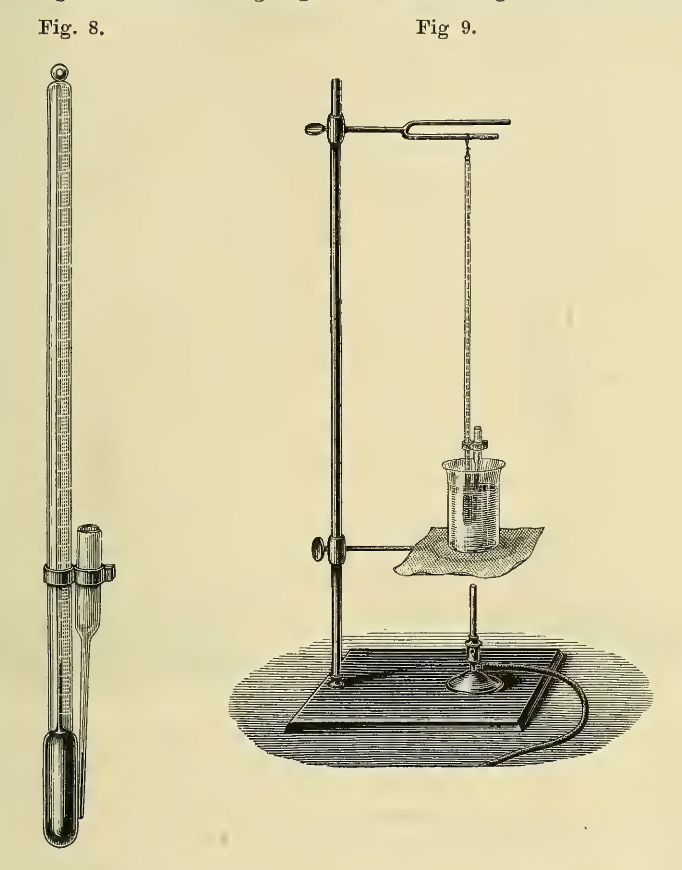
Fig. 7.



Um den Siedepunkt einer Flüssigkeit zu ermitteln, giesst man

dieselbe entweder in eine tubulirte Retorte oder in ein sogenanntes Siedekölbchen (Fig. 10 a. S. 20) oder in Ermangelung dessen in einen gewöhnlichen, mit doppelt durchbohrtem Kork verschlossenen Kolben (Fig. 11 a. S. 20), in dessen einer Oeffnung sich ein abwärts gebogenes Gasentbindungsrohr befindet. Man

Fig. 8. Fig 9.



senkt dann ein Thermometer soweit ein, dass es nicht in die Flüssigkeit eintaucht, sondern sich nur in dem Dampfraume befindet, ohne von der siedenden Flüssigkeit berührt zu werden, und erhitzt zum lebhaften Sieden. Das Thermometer zeigt so direct die Temperatur des Dampfes — den Siedepunkt — an.

Körper, welche aus dem festen Aggregatzustande in den flüssigen übergehen können, bezeichnet man als schmelzbare; feste oder flüssige Körper, die ohne Zersetzung sich in Damfform überführen lassen, als flüchtige oder destillirbare; solche, die diese Eigenschaften nicht besitzen, als nicht schmelzbare, resp. nicht flüchtige.

Bei dem Uebergange eines festen Körpers in den flüssigen Zustand oder eines flüssigen in Dampfform verschwindet stets ein Theil der angewendeten Wärme, für die Wahrnehmung sowohl durch das Gefühl, als auch durch das Thermometer. Genau dasselbe Quantum dieser scheinbar verschwundenen Wärme kommt wieder zum Vorschein, sobald die betreffenden Körper in den

ursprünglichen Aggregatzustand zurückverwandelt werden. Diese gebundene Wärmemenge bezeichnet man als latente.

Diese Verhältnisse gründen sich auf die Zustandsveränderungen, welche die Molecüle eines Körpers bei dem Wechsel des Aggregatzustandes erleiden. Die für das Gefühl verschwundene Wärmemenge hat Verwendung zur Leistung

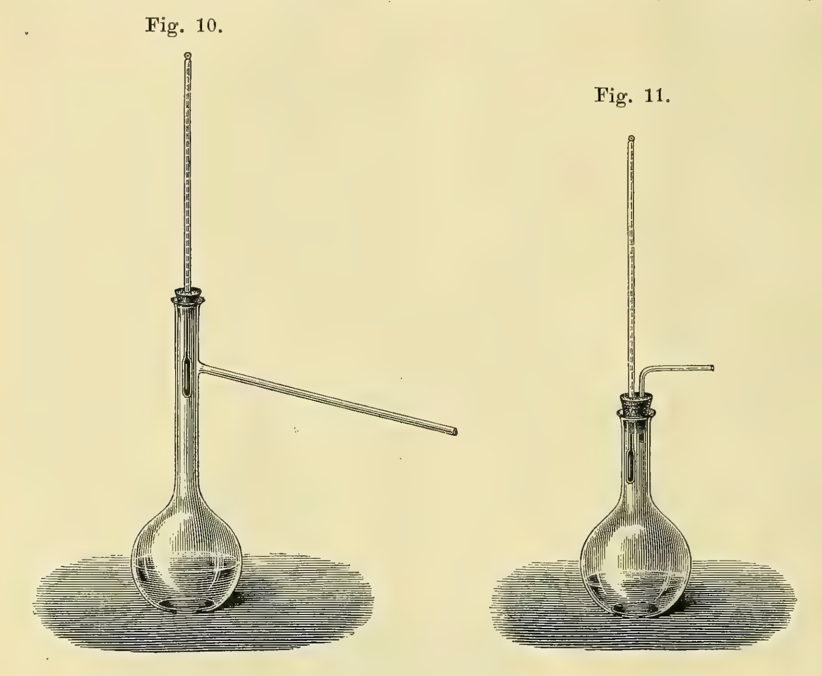


Fig. 10.

Fig. 11.

einer Arbeit gefunden; sie ist es, welche die Molecularzwischenräume erweitert und so den Molecülen eine erhöhte Beweglichkeit und Verschiebbarkeit verleiht, worauf ja, wie vorstehend erläutert, die Veränderung des Aggregatzustandes überhaupt beruht. In dem Maasse, wie die Molecüle die auf angegebene Weise erhaltene Beweglichkeit durch äusere Einflüsse (Abkühlung, stärkeren Druck) wieder verlieren, die einzelnen Zwischenräume somit wieder die ursprüngliche Grösse annehmen, wird auch die als Kraft hierzu verwendete Wärmemenge wieder disponibel, sie wird frei und wieder durch das Gefühl wahrnehmbar.

Ein bekanntes Beispiel für dieses Gebunden-, Latentwerden von Wärme beim Wechsel des Aggregatzustandes ist folgendes: Mischt man 1 Kg Wasser von 79^0 mit 1 Kg Schnee von 0^0, so schmilzt der Schnee und man erhält 2 Kg Wasser von 0^0. Alle Wärme also, welche das Wasser bei dem Erkalten von 79^0 auf 0^0 abgegeben hat, ist für das Thermometer verschwunden, sie ist lediglich dazu verwendet worden, um den Schnee zu verflüssigen, also festes Wasser von 0^0 in flüssiges Wasser von 0^0 zu verwandeln.

Die Wärmemenge, welche ein Körper bedarf, um aus einem Aggregatzustande in den anderen übergeführt zu werden, bestimmt man durch Wärmeeinheiten oder Calorien, worunter die Wärmemenge zu verstehen ist, welche nöthig ist, um die Temperatur von 1 Kg Wasser um 1^0 zu erhöhen.

Die Schmelzungswärme des Eises, also die gebundene oder latente Wärme des Wassers ist nach vorstehendem Beispiele gleich 79, da zur Schmelzung von 1 Kg Schnee 79 Wärmeeinheiten erforderlich waren.

Aehnlich wie bei dem Schmelzen eines festen Körpers Wärme gebunden wird, so findet auch eine Wärmebindung statt, wenn ein fester Körper durch Auflösung in den flüssigen Zustand übergeführt wird. Wird z. B. eine grössere Menge Chlorammonium (Salmiak) in Wasser gelöst, so findet eine bedeutende Temperaturerniedrigung der Flüssigkeit statt. Es beruhen hierauf die sogenannten Kältemischungen, von denen nachstehende die gebräuchlichsten sind.

	Temperaturerniedrigung von	Temperaturerniedrigung bis
8 Thle. gepulvertes Glaubersalz mit 5 Thln. roher Salzsäure übergossen	+ 10° C.	— 17° C.
5 Thle. Glaubersalz, 4 Thle. verdünnte Schwefelsäure	+ 10° C.	— 17° C.
5 Thle. Salmiak, 5 Thle. Salpeter, 15 Thle. Wasser	+ 10° C.	— 12° C.
1 Thl. Salmiak, 1 Thl. Salpeter, 1 Thl. Wasser	+ 10° C.	— 25° C.
1 Thl. salpetersaures Ammoniak, 1 Thl. Wasser	+ 10° C.	— 12° C.
2 Thle. Schnee, 1 Thl. Kochsalz	0° C.	— 17,5° C.
1 Thl. Schnee, 1 Thl. verdünnte Schwefelsäure	— 7° C.	— 50° C.
1 Thl. Schnee, 1 Thl. verdünnte Salpetersäure	— 7° C.	— 40° C.
1 Thl. Schnee, 2 Thle. Chlorcalcium	0° C.	— 30° C.
2 Thle. Schnee, 3 Thle. Chlorcalcium	0° C.	— 40° C.

Auf der Veränderung des Aggregatzustandes durch Wechsel der Temperatur beruht eine Reihe von chemischen Operationen, welche zu den wichtigsten und gebräuchlichsten des Laboratoriums gehören.

Unter Schmelzen oder Schmelzprocessen versteht man die Ueberführung eines oder mehrerer fester Körper durch Zufuhr von Wärme in den flüssigen Aggregatzustand. Der Zweck einer derartigen Operation kann ein verschiedener sein, so beispielsweise die Trennung eines schmelzbaren Körpers von einem unschmelzbaren oder nur sehr schwer schmelzbaren — Ausschmelzen, Aussaigern —, die Vereinigung zweier oder mehrerer Körper zu einer gleichmässigen Masse — Legiren der Metalle —, die chemische Vereinigung der Bestandtheile zu einer neuen chemischen Verbindung etc. Geht nach der Beendigung des Schmelzprocesses die betreffende Masse wieder in den festen Aggregatzustand über, so geschieht dies meistens nur langsam und scheinbar ohne Temperaturerhöhung. Der Grund dieses scheinbar nach den Begriffen der latenten Wärme anomalen Verhaltens ist in dem Umstande zu suchen, dass das Erstarren in der Regel gleichzeitig von verschiedenen Punkten aus stattfindet und an diesen Stellen die zuerst festgewordenen Theilchen ihre latente Wärme an die benachbarten abgeben, welche dadurch noch einige Augenblicke flüssig gehalten werden, um dann schliesslich ebenso wie jene fest zu werden. Da das Erstarren in der angeführten Weise ein allmäliges ist,

so findet in Folge dessen auch eine allmälige Vertheilung und Abgabe der latenten Wärme statt, ohne dass sie sich durch eine merkliche Temperaturerhöhung fühlbar macht. Anders gestalten sich die Verhältnisse bei einem plötzlichen Erstarren durch die ganze Masse.

Erhitzt man in einem Kölbchen essigsaures Natrium, so schmilzt es in seinem Krystallwasser; lässt man dasselbe sodann, während der Hals des Kölbchens lose mit Baumwolle verstopft ist, langsam erkalten, so bleibt es flüssig, trotzdem es die Temperatur der umgebenden Atmosphäre angenommen hat. Lässt man aber einen Krystall von essigsaurem Natrium hineinfallen, so erstarrt die ganze Masse auf ein Mal unter starker Wärmeentwickelung.

Verdunstung nennt man die Bildung von Dampf lediglich an der Oberfläche einer Flüssigkeit, wogegen das Sieden sich dadurch kennzeichnet, dass auch im Innern der betreffenden Flüssigkeit Dampf gebildet wird.

Als Dämpfe bezeichnet man luftförmige Körper, welche bei gewöhnlicher Temperatur und unter normalem Drucke flüssig oder fest sind, somit also erst durch Erhöhung der Temperatur oder durch Verminderung des Druckes den luftförmigen Aggregatzustand angenommen haben.

Gase kennzeichnen sich dagegen dadurch, dass sie auch bei gewöhnlicher Temperatur und normalem Drucke luftförmig sind. Man bezeichnete Gase als permanente, wenn es weder durch starken Druck, noch durch starke Abkühlung gelang, dieselben flüssig oder fest zu machen; als coërcibele, wenn sie durch diese Mittel sich verdichten, condensiren, d. h. sich in Flüssigkeiten oder feste Körper verwandeln liessen.

Nachdem es jedoch in der Neuzeit gelungen ist, auch den Wasserstoff, den Sauerstoff, den Stickstoff etc. zu verflüssigen und theilweise in den festen Zustand überzuführen, ist der Begriff der permanenten Gase gefallen.

Die Verdunstung einer Flüssigkeit wird um so schneller von Statten gehen 1) je grösser die verdunstende Oberfläche, 2) je höher die bei der Verdunstung obwaltende Temperatur, 3) je geringer der Druck, welcher von der Atmosphäre darauf lastet und schliesslich 4) je kleiner das Quantum von Dämpfen ist, welches sich bereits in der Atmosphäre befindet. Diese Bedingungen sucht man bei den in den Laboratorien verwendeten Verdunstungsvorrichtungen einzuhalten.

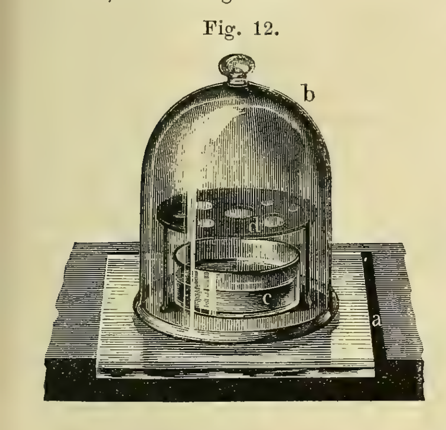
Dasselbe geschieht, indem man die zu verdunstende Flüssigkeit in flachen Schalen wohl bedeckt sich selbst überlässt — freiwillige Verdunstung —, oder indem man dieselbe in abgeschlossenen, lufterfüllten oder möglichst luftleer gemachten Räumen über Stoffen aufstellt, welche begierig Wasser anziehen (Chlorcalcium, Schwefelsäure, wasserfreie Phosphorsäure etc.), und so die Verdunstung beschleunigen — Verdunstung im Exsiccator. Letztere Art der Verdunstung pflegt in der Weise zur Ausführung zu gelangen, dass man die Schale, welche die zu verdunstende Flüssigkeit enthält, über einem anderen flachen Gefässe, welches den wasserentziehenden Körper enthält, aufstellt, beide Schalen dann auf eine abgeschliffene Glasplatte stellt und sie mit einer Glasglocke, die des besseren Verschlusses wegen an der Unterseite mit Fett oder Talg bestrichen ist, fest verschliesst (Fig. 12). Soll die Verdunstung im luftverdünnten Raume vor sich gehen, so ist dieselbe Vorrichtung nur auf dem Teller einer Luftpumpe aufzustellen, und mittelst letzterer die in der Glocke befindliche Luft auszupumpen.

Durch derartige Verdunstung wird Wärme gebunden und zwar um so mehr und um so wahrnehmbarer, je schneller die Verdunstung von Statten geht — Verdunstungskälte. Lässt man so auf der Handfläche eine leicht flüchtige Flüssigkeit verdunsten — Aether, Alkohol —, so wird man das Gefühl

der Kälte empfinden, weil der Hand die zum Verdampfen der Flüssigkeit nöthige Wärme entzogen wird.

Die porösen Thonkrüge — Alcarazas —, deren man sich in Spanien etc. bedient, um Flüssigkeiten kühl zu halten, verdanken ihre Anwendung der Verdunstungskälte der durch die porösen Wände hindurchsickernden und verdunstenden Flüssigkeit.

Fig. 12.



Eine noch grössere Beschleunigung als durch Druckverminderung erfährt das Verdunsten durch Wärmezufuhr von aussen — Abdampfen, Verdampfen — und zwar um so mehr, je mehr sich die Temperatur der zu verdampfenden Flüssigkeit dem Siedepunkte derselben nähert.

Unter Sieden oder Kochen versteht man die Ueberführung einer Flüssigkeit in Dampf durch Erhitzen bis zu dem Punkte, wo die im Innern derselben gebildeten Dampfblasen sich nicht mehr verdichten, sondern an die Oberfläche treten und dadurch Aufwallen und Siedegeräusch verursachen. Wird eine Flüssigkeit erwärmt, so können im Innern derselben so lange sich keine Dämpfe bilden, als die Temperatur die des Siedepunktes noch nicht erreicht hat. Der auf der erwärmten Flüssigkeit lastende Druck der Atmosphäre bewirkt, dass die unterhalb des Siedepunktes sich bildenden Dampfblasen sich stets wieder verdichten, indem dieselben erst in dem Momente des Siedens eine Spannung — Expansivkraft — erlangen, welche im Stande ist, dem Drucke der Atmosphäre das Gleichgewicht zu halten.

Das Eigenthümliche des Siedens oder Kochens einer Flüssigkeit besteht also einestheils darin, dass alle derselben zugeführte Wärme zur Dampfbildung verwendet wird, anderentheils, dass die Dämpfe sich nicht bloss an der Oberfläche sondern auch im Innern bilden, mithin eine Spannung besitzen, welche den Druck der Atmosphäre aushält.

Je geringer somit der Atmosphärendruck ist, um so leichter und schneller wird eine Flüssigkeit zum Sieden kommen. Andererseits kann durch eine verstärkte Erhitzung wohl die Dampfbildung beschleunigt und vermehrt werden, nicht aber der Siedepunkt eine Erhöhung erfahren.

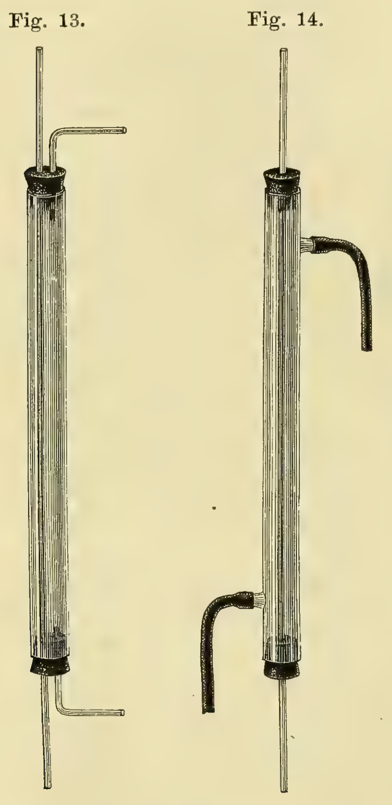
Wird das Verdampfen von Flüssigkeiten in Apparaten oder Gefässen vorgenommen, welche gestatten die entwickelten Dämpfe wieder in tropfbar flüssigen Zustand überzuführen und in solcher Gestalt zu sammeln, so bezeichnet man eine derartige Operation als eine Destillation. Dieselbe bezweckt, flüchtige Substanzen von nicht flüchtigen oder weniger flüchtigen zu scheiden.

Die Einrichtung der Destillationsapparate ist eine verschiedene, je nach dem Grade der Flüchtigkeit des durch Destillation zu trennenden Körpers. Eine der einfachsten Vorrichtungen zu diesem Zwecke ist folgende:

Die zu destillirende Flüssigkeit wird in die tubulirte Retorte, deren Hals in einer Vorlage steckt, zum Sieden erhitzt und zwar je nach der Quantität auf directer Flamme oder im Sandbade. Die Abkühlung der Vorlage geschieht entweder durch einfaches Eintauchen derselben in ein Gefäss mit kaltem Wasser oder besser und vollständiger, indem man in geeigneter Weise ununterbrochen kaltes Wasser darauf fliessen lässt. Diese Art der Abkühlung genügt bei der

Destillation von Flüssigkeiten, welche einen hohen Siedepunkt haben, deren Dämpfe also leicht wieder in den tropfbar flüssigen Zustand übergeführt — condensirt — werden können (Salpetersäure, Schwefelsäure etc.). Sollen dagegen leicht flüchtige Substanzen der Destillation unterworfen werden, so ist die Verwendung besonderer, das Entweichen von Dämpfen möglichst vermeidender Kühlvorrichtungen erforderlich. Eine der brauchbarsten Vorrichtungen dieser Art ist der Liebig'sche Kühler, welcher meistens die durch Fig. 13, 14, 15 veranschaulichte Gestalt hat. Die entwickelten Dämpfe treten durch ein Rohr, welches mit dem Kühlrohre in geeigneter Weise verbunden ist, in das letztere ein und werden hier verdichtet, da dasselbe durch das in dem umgebenden Mantel — an der unteren Seite einfliessend, an der oberen abfliessend — circulirende kalte Wasser stets abgekühlt wird.

Fig. 13. Fig. 14.



Zu Destillationen in grösserem Maassstabe, wie zur Bereitung destillirter Wässer, ätherischer Oele etc. finden sogenannte Destillirblasen (Fig. 16) Verwendung. Dieselben bestehen aus der kupfernen Blase *B*, in welcher die zu destillirende Flüssigkeit zum Kochen erhitzt wird und dem zinnernen Helme *A*, welcher die entweichenden Dämpfe in die Kühlvorrichtung *D* leitet. Die durch Condensation der Dämpfe in dem durch kaltes Wasser abgekühlten Kühlrohre *C* gebildete Flüssigkeit — das Destillat — fliesst bei *O* in ein untergestelltes Gefäss ab.

Haben die Bestandtheile einer Flüssigkeit, welche man der Destillation unterwerfen will, verschiedene Siedepunkte, so geht bei Beginn der Destillation zunächst der flüchtigste Antheil über; allmälig steigt dann die Temperatur, bis sie schliesslich bei dem Siedepunkte des am schwersten flüchtigen Bestandtheiles anlangt. Fängt man die bei den verschiedenen Temperaturen übergehenden Flüssigkeiten gesondert auf, so bezeichnet man einen solchen Process als fractionirte Destillation. Da jedoch hierbei scharfe Grenzen zwischen den einzelnen Siedepunkten nicht vorhanden sind, so ist es behufs einer möglichst vollständigen Scheidung der einzelnen Bestandtheile erforderlich, eine derartige Destillation mehrfach zu wiederholen.

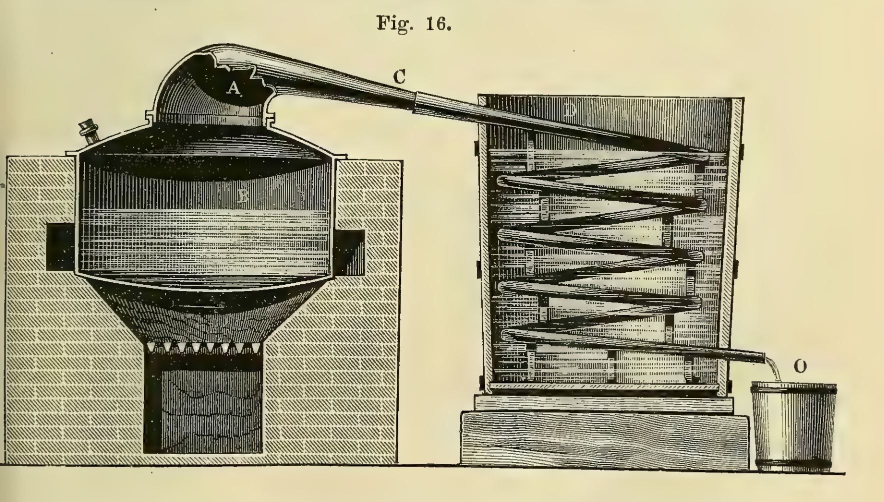
Je nachdem das der Destillation zu unterwerfende Material flüssig ist oder doch bei dem Erhitzen sich zunächst verflüssigt oder dasselbe sowohl vor der Erhitzung, als auch während derselben fest ist, unterscheidet man zwischen nasser und trockner Destillation. Bei letzterer werden feste Substanzen in eisernen oder thönernen Retorten soweit erhitzt, dass sie eine Zersetzung

erleiden und dadurch mehr oder minder flüchtige Destillate liefern. — Destillation des Holzes, der Knochen, der Steinkohlen etc.

Fig. 15.

In naher Beziehung zur Destillation steht die Sublimation. Man bezeichnet hiermit die Ueberführung eines flüchtigen festen Körpers in Dampf-

Fig. 16.



form und die Verdichtung dieser Dämpfe zu dem ursprünglichen festen Körper. Der Zweck der Sublimation ist wie bei der Destillation die Trennung flüchtiger

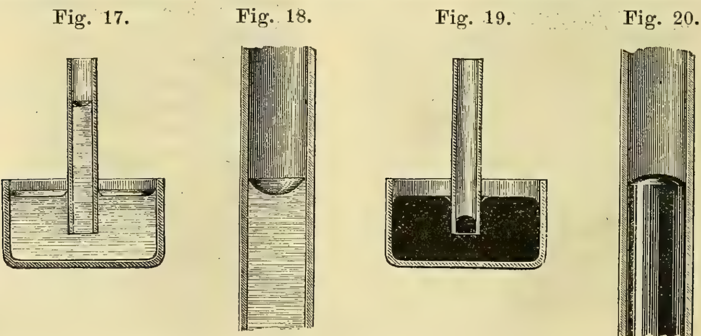
Körper von nicht flüchtigen oder weniger flüchtigen. Während aber der sublimirende Körper — das Sublimat — stets fest ist, ist der destillirende — das Destillat — tropfbar flüssig, wenngleich es später auch erstarren sollte. Erhitzt man so beispielsweise ein Körnchen Salmiak in einem trocknen Reagenzglase, so verflüchtigt sich dasselbe, — es sublimirt — um sich an den kälteren Theilen desselben wieder in fester Form abzusetzen.

Adhäsions- und Cohäsionserscheinungen.

Hält man zwei möglichst ebene Glas- oder Metallplatten fest an einander, so bemerkt man, dass zu ihrer Trennung die Anwendung einer grösseren oder geringeren Kraft erforderlich ist. Aehnliches macht sich bemerkbar bei Berührung fester Körper mit Flüssigkeiten. Diese Anziehungskraft, welche zwischen den Oberflächentheilchen verschiedener Körper bei der Berührung mit einander stattfindet, bezeichnet man als Adhäsion, wogegen die Anziehungskraft, welche die kleinsten Theile eines und desselben Körpers auf einander ausüben, als Cohäsion bezeichnet wird. Häufig ist die Kraft der Adhäsion grösser als die der Cohäsion, was sich dadurch bemerkbar macht, dass ein Theil des einen Körpers, der in Berührung mit einem anderen gebracht ist, an jenem haften bleibt. Tauchen wir z. B. einen Glasstab in Wasser, so beobachten wir beim Herausnehmen das Anhaften von Wassertheilchen — ein Benetztwerden. Wird dagegen derselbe Glasstab in Quecksilber eingesenkt und wieder herausgenommen, so findet kein Anhaften des Quecksilbers statt — Glas wird von Quecksilber nicht benetzt. Während im ersten Beispiel die Adhäsion die Cohäsion überwiegt, ist in dem zweiten die Adhäsionskraft schwächer als die zwischen den einzelnen Quecksilbertheilchen waltende Cohäsion.

In der Adhäsionskraft finden eine Reihe täglicher Erscheinungen eine einfache Erklärung. So das Schreiben mit Kreide, Bleistift oder Tinte, das Kitten, Leimen, Löthen, das Versilbern, Vergolden etc. Ebenso sind eine Reihe chemischer Operationen, die zu den gebräuchlichsten des Laboratoriums gehören, auf die Lehre von der Adhäsion zurückzuführen. Eine für den Chemiker besonders interessante Art der Adhäsion sind die sogenannten Capillaritätserscheinungen. Man versteht darunter das Bestreben, solcher Flüssigkeiten, bei denen die Adhäsion die Cohäsion überwiegt, an den Flächen fester Körper und besonders in engen Röhrchen (Haarröhrchen, Capillaren) emporzusteigen.

Fig. 17. Fig. 18. Fig. 19. Fig. 20.



Taucht man daher ein Glasröhrchen in Wasser, so steigt dasselbe darin in die Höhe und zwar um so höher, je enger das Röhrchen ist (Fig. 17). Die Ober-

fläche einer derartigen Flüssigkeit ist daher concav — Capillarascension (Fig. 18). Anders verhält es sich bei Flüssigkeiten, bei denen die Cohäsion der einzelnen Theile grösser ist als die Adhäsion zu festen Körpern. Taucht man in derartige Flüssigkeiten, z. B. Quecksilber, ein Glasröhrchen ein, so steht dieselbe darin tiefer als das ursprüngliche Niveau, und zwar um so mehr, je enger das Rohr ist (Fig. 19). Die Oberfläche ist in Folge dessen eine convexe — Capillardepression (Fig. 20). Da poröse Körper, wie Fliesspapier, Leinwand, Filz, unglasirte Thonplatten etc., gleichsam aus einem Systeme derartiger Capillarröhrchen bestehen, so erklärt sich auch hierdurch die Capillarität, das Aufsaugen von Flüssigkeiten und das Emporsteigen derselben darin.

Uebt die Flüssigkeit, welche mit derartigen porösen Körpern in Berührung gebracht wird, einen Druck auf die letztere aus, so lässt sie sich durch die Poren derselben hindurchtreiben, und zwar wird dieses Hindurchsickern um so schneller von Statten gehen, je poröser der zu durchdringende Körper und je grösser der darauf lastende Druck ist. Hierauf beruht das Coliren und Filtriren von Flüssigkeiten. Will man daher feste Bestandtheile, welche in einer Flüssigkeit suspendirt sind, von letzterer trennen, so giesst man die Flüssigkeit in geeigneter Weise auf einen porösen Körper (Leinwand, Flanell, Fliesspapier etc.), welcher dann nur die Flüssigkeit hindurchfliessen lässt, dagegen die festen, darin suspendirten Theilchen zurückhält. Eine besonders bei Filtration von dicken und schleimigen Flüssigkeiten sich empfehlende Vorrichtung ist die der sogenannten Saugfilter (Fig. 21). Um das Zerreissen des Filters zu verhüten, ist in den Trichter *a* ein anschliessender Platinconus *b* eingelegt, in welchen dann das vollständig anschliessende Filter *c* eingesetzt wird. Ist die zu filtrirende Flüssigkeit in das Filter *c* eingegossen, so wird durch Saugen mittelst einer geeigneten Saugvorrichtung — Wasserluftpumpe oder in deren Ermangelung einfaches Saugen mit dem Munde —, welche an dem Rohr *d* angebracht ist, in dem zur Aufnahme des Filtrates bestimmten Gefässe *e* ein luftverdünnter Raum hergestellt, und so durch Schaffung eines auf der zu filtrirenden Flüssigkeit lastenden Ueberdruckes die Filtration beschleunigt.

Fig. 21.



Bringt man zwei verschiedene Flüssigkeiten mit einander in directe Berührung, so werden dieselben sich entweder vollständig mit einander mischen, wenn die Adhäsion die Cohäsion der einzelnen Theilchen überwiegt — Wasser und Weingeist — oder sie werden, der Ruhe überlassen, sich alsbald wieder trennen und sich nach ihrem specifischen Gewichte über einander lagern, sobald die Cohäsion eine grössere ist, als die Adhäsion — Wasser und Oel. Diese Mengung zweier mischbaren Flüssigkeiten vollzieht sich beim Schütteln oder Umrühren sehr schnell, sie findet aber auch statt bei vorsichtiger Uebereinanderschichtung der einzelnen Liquida. Schichtet man auf letzterwähnte Weise Wasser und Weingeist, so wird nach einiger Zeit doch eine gleichförmige Mischung der beiden Flüssigkeiten erfolgen.

Diese Erscheinung der nach und nach eintretenden gleichförmigen Mischung zweier Flüssigkeiten, bezeichnet man mit dem Namen der Diffusion. Die

Diffusion von Flüssigkeiten vollzieht sich auch, wenn dieselben nicht in unmittelbarer Berührung sich befinden, sondern durch eine poröse Substanz (vegetabilische oder thierische Membran) getrennt sind. Da nun aber die Poren der Membran verschiedenen Flüssigkeiten mit verschiedener Leichtigkeit einen Durchgang gestatten, so muss die Menge der Flüssigkeit entweder auf der einen oder auf der anderen Seite bald zunehmen. Bringt man so z. B. eine Kochsalzlösung in einen unten mit einer Membran verschlossenen Cylinder *a* (Fig. 22) und stellt dann denselben derartig in ein Becherglas *b* mit Wasser, dass das Niveau der Flüssigkeiten innerhalb und ausserhalb des Cylinders gleich ist, so wird man nach einiger Zeit ein Steigen des Flüssigkeitsniveau in dem Cylinder *a* beobachten. Umgekehrt sinkt die Flüssigkeit in dem Cylinder, wenn die Salzlösung aussen und das Wasser in demselben sich befindet. Diesen Austausch von Flüssigkeiten durch eine poröse Scheidewand bezeichnet man als Endosmose oder Diosmose. Das Diffusionsvermögen verschiedener Substanzen ist ein verschiedenes. Krystallisirbare Körper — Krystalloidsubstanzen — diffundiren leicht und schnell durch Membranen, wogegen unkrystallisirbare — Colloidsubstanzen — entweder gar nicht oder doch nur sehr schwer hindurchgelassen werden. Dieses ungleiche Verhalten genannter Substanzen kann zur Trennung derselben benutzt werden. Der dabei zur Verwendung kommende Apparat heisst dann speciell Dialysator, der Vorgang selbst Dialyse. Zu diesem Behuf verschliesst man das eine Ende eines cylindrischen Gefässes (Fig. 23) straff mit feuchter thierischer Blase oder Pergamentpapier, bringt in das Innere desselben die zu dialysirende Substanz und taucht hierauf das Ganze einige Linien tief in ein zweites nur Wasser enthaltendes Gefäss ein. Ueberlässt man dann den so vorgerichteten Apparat sich selbst, so diffundiren nach kürzerer oder längerer Zeit alle Krystalloide in das äussere Wasser, wogegen die Colloide vollständig in dem inneren Cylinder zurückbleiben.

Fig. 22.

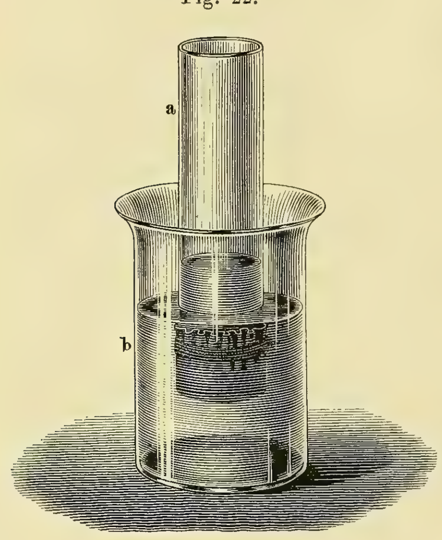
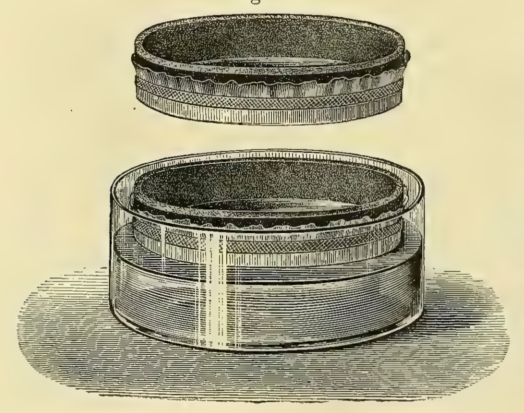


Fig. 23.



Ein ähnliches Verhalten wie Flüssigkeiten zeigen auch gasförmige Körper, wenn dieselben durch eine poröse Wand von einander getrennt sind. Man bezeichnet diese analoge Erscheinung als Diffusion der Gase oder Gasdiffusion.

Lösungen.

Von den Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen (s. S. 40) beanspruchen die Lösungen, welche man auch bisweilen nur als einfache Adhäsionserscheinungen, bei denen die Adhäsion der als Lösungsmittel wirkenden Flüssigkeit die Cohäsion des zu lösenden Körpers überwindet, zu definiren pflegt, ein besonderes Interesse, weil die dabei obwaltenden Verhältnisse einestheils wesentliche physikalische Merkmale der betreffenden Körper bilden, anderentheils sie auch bei der Darstellung und Trennung der Körper von einander von grosser Wichtigkeit sind. Die Löslichkeit eines Körpers ist abhängig, besonders 1) von der Natur desselben, 2) von der Art des Lösungsmittels, 3) von der Temperatur, 4) von der Gegenwart bereits gelöster Körper. Von geringerem Einflusse ist der Druck, welcher auf dem Lösungsmittel lastet.

Die Menge eines Körpers, welche von einem Lösungsmittel zu einer homogenen Flüssigkeit aufgelöst wird, ist nach der Natur desselben eine sehr verschiedene. Stoffe, von denen sich gar nichts löst, bezeichnet man als unlösliche (Kohle, Schwerspath etc.), solche, von denen verhältnissmässig nur wenig aufgenommen wird, als schwer oder wenig lösliche (Gyps, Aetzkalk etc.) und schliesslich solche, von denen grosse Mengen mit Leichtigkeit aufgenommen werden, als leicht lösliche (Jodkalium, Bromkalium etc.). Ziehen dieselben schon bei der Aufbewahrung an der Luft Feuchtigkeit an, um sich damit zu verflüssigen, so nennt man sie zerfliessliche oder hygroscopische Körper (Chlorcalcium, Aetzkali etc.). Die Menge, welche ein Lösungsmittel von einem Körper bei einer bestimmten Temperatur aufnehmen kann, ist eine ganz constante. Die hierbei aufgenommene Menge des zu lösenden Körpers bezeichnet man, auf 100 Gewichtstheile des Lösungsmittels berechnet, als den Löslichkeitscoëfficienten des Körpers. Wenn so z. B. 100 Thle. Wasser bei 100^0 39 Thle. Kochsalz zu lösen vermögen, so ist die Zahl 39 der Löslichkeitscoëfficient des Kochsalzes für jene Temperatur.

Als Lösungsmittel werden verwendet: Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Terpentinöl etc. etc.

Eine Erhöhung der Temperatur des Lösungsmittels durch Zufuhr von Wärme erhöht im Allgemeinen die Lösungsfähigkeit desselben und vergrössert mithin den Lösungscoëfficienten des zu lösenden Stoffes. Erkalten derartig heiss gesättigte Lösungen, so scheidet sich ein Theil des aufgenommenen Körpers wieder in fester Gestalt aus, wogegen ein anderer, dem Löslichkeitscoëfficienten für die Temperatur der Abkühlung entsprechender Theil in Lösung verbleibt. Waren Stoffe aufgelöst worden, welche durch ihre Löslichkeitsverhältnisse unter einander verschieden sind, so scheidet sich zunächst der schwerer lösliche aus, wogegen der leichter lösliche noch ganz oder theilweise in Lösung gehalten wird.

Einige Salzlösungen (Glaubersalz, essigsaures Natrium) machen jedoch hiervon scheinbar eine Ausnahme, indem sie in der Wärme gesättigt beim ruhigen und vor Staub geschützten Erkalten flüssig bleiben, trotzdem sie dann bei jener Temperatur eine grössere Menge des betreffenden Körpers gelöst enthalten, als dessen Löslichkeitscoëfficienten entspricht. Die Berührung mit einem Glasstabe

oder Krystalle ist in diesem Falle ausreichend, um die plötzliche Abscheidung des für jene Temperatur überschüssig gelösten Salzes zu bewirken. Solche Lösungen bezeichnet man als übersättigte. Diese Erscheinung findet eine Erklärung in dem Umstande, dass einige Salze die Fähigkeit besitzen, mit verschiedenen Krystallwassermengen zu krystallisiren, so dass je nachdem sich in der Lösung das eine oder andere Salz bildet, der Löslichkeitscoëfficient ein grösserer oder geringerer ist. So kennt man von dem schwefelsauren Natrium zwei durch den Krystallwassergehalt unterschiedene Verbindungen

$$Na^2SO^4 + 10\,H^2O \text{ und } Na^2SO^4 + 7\,H^2O.$$

Ersteres Salz, welches bei weitem weniger löslich ist als das zweite, bildet sich unter den gewöhnlichen Bedingungen, letzteres findet sich dagegen in den übersättigten Lösungen, um dann bei einer Erschütterung plötzlich in das schwerer lösliche, wasserreichere Salz sich umzuwandeln und in Folge dessen sich abzuscheiden.

Bei der Erhöhung der Löslichkeit eines Körpers durch Erhöhung der Temperatur des Lösungsmittels beobachtet man in einigen Fällen, dass beide in directem Verhältnisse zu einander stehen, d. h. dass der Löslichkeitscoëfficient des betreffenden Körpers mit jedem Temperaturgrade um eine bestimmte Grösse zunimmt (Chlorkalium, Chlorbarium, schwefelsaures Magnesium). In den bei weitem häufigsten Fällen ist jedoch das Wachsthum des Löslichkeitscoëfficienten nicht an derartige Regelmässigkeiten gebunden, ja unter Umständen kann sogar die Löslichkeit durch Temperaturzunahme vermindert werden, so dass derartige Körper bei niederer Temperatur leichter löslich sind als bei höherer (Calciumhydroxyd, schwefelsaures Calcium etc.). In anderen Fällen steigt die Löslichkeit bis zu einer bestimmten Temperatur, um darüber hinaus sich wesentlich zu vermindern, und in Folge dessen eine Ausscheidung des gelösten Körpers zu bewirken. So liegt das Maximum der Löslichkeit des schwefelsauren Natriums bei 33 bis 34^0, steigt die Temperatur der hierbei gesättigten Lösung darüber, so findet eine Abscheidung von wasserärmerem Salz statt. Es beruht dieses Verhalten darauf, dass mit dem Steigen der Temperatur der Krystallwassergehalt der betreffenden Salze eine Aenderung erleidet, und so wasserärmere, schwerer lösliche Verbindungen gebildet werden.

Das Lösungsvermögen einer Flüssigkeit wird weiter dadurch beeinflusst, dass schon ein oder mehrere Körper davon aufgenommen sind. In den meisten Fällen wird dadurch die Lösungsfähigkeit eine Verminderung erleiden, ohne jedoch für einen anderen Körper ganz aufgehoben zu werden. Flüssigkeiten, welche mit einem Körper vollständig gesättigt sind, können daher trotzdem von einem anderen Stoffe noch reichliche Mengen aufnehmen.

Aehnlich wie die festen und flüssigen Körper von Flüssigkeiten gelöst werden können, ist dies auch bei gasförmigen der Fall, und man bezeichnet eine derartige Vereinigung als Absorption. Die Menge des Gases, welche eine Flüssigkeit bis zur Sättigung absorbiren kann, ist für die verschiedenen Gase eine verschiedene. Sie hängt ab zunächst von der Natur des Gases und der des betreffenden Lösungsmittels, weiter aber besonders von der Temperatur und dem Drucke. Im Allgemeinen ist die Absorbirbarkeit eines Gases umgekehrt proportional der Temperatur und direct proportional dem Drucke, den das zu lösende Gas auf das Lösungsmittel ausübt oder mit anderen Worten, sie ist um so kleiner, je höher die Temperatur, um so grösser, je grösser der Druck. Auch feste Körper besitzen die Fähigkeit, gasförmige Stoffe an ihrer Oberfläche oder in ihren Poren in grösserer oder geringerer Menge anzuziehen, ja bisweilen sie in Quantitäten, die das eigene Volum bedeutend übersteigen, zu verdichten. Namentlich kommt den porösen und fein vertheilten Körpern, wie Kohle, Platin-

schwamm etc., diese Eigenschaft in hohem Grade zu. So absorbirt frischgeglühte Buchsbaumkohle bei 12^0 und 723 mm Druck das 90 fache Volum Ammoniakgas. Eine derartige Absorption von Gasen ist stets von einer Wärmeentwickelung begleitet, welche um so grösser ist, je heftiger die Absorption stattfindet, so dass sich die Wärme unter Umständen bis zur Entzündung des absorbirenden oder absorbirten Körpers steigern kann (Selbstentzündung von Kohlen etc.). Eine sinnreiche Anwendung der Gasabsorption ist das Döbereiner'sche Feuerzeug. Das zur Entzündung des Wasserstoffgases benutzte fein vertheilte Platin besitzt die Fähigkeit, den Sauerstoff zu verdichten. Strömt nun der Wasserstoff auf einen solchen mit Sauerstoff gesättigten Platinschwamm, so findet eine Vereinigung der beiden Gase zu Wasser mit solcher Heftigkeit statt, dass derselbe sich zum Gühen erhitzt und das nachströmende Wasserstoffgas entzündet. Auf Dämpfe üben feste Körper ebenfalls eine Anziehung aus, und führen sie in den flüssigen Aggregatzustand über. So besitzen Holz, Haare, Fischbein, von Chemikalien Chlorcalcium, Potasche etc. die Eigenschaft, den Wasserdampf aus der Atmosphäre anzuziehen und durch dessen Condensation zu Wasser feucht zu werden. Derartige Körper bezeichnet man als hygroscopische.

Krystallisation.

In Vorstehendem wurde bereits erörtert, dass es die Cohäsionskraft ist, welche die gleichartigen Molecüle der Körper zu einem Ganzen vereinigt hält, also nothwendig die Form und Gestalt derselben beeinflussen muss. Bei den meisten Körpern beobachtet man die Erscheinung, dass sie bei dem Uebergange aus dem gasförmigen oder flüssigen Aggregatzustande in den festen vermöge der Cohäsionskraft das Bestreben haben, eine regelmässige, bestimmten Gesetzen unterworfene Gestalt anzunehmen. Derartige regelmässige, von ebenen Flächen unter bestimmten Winkeln begrenzte Körper bezeichnet man als Krystalle; die Erscheinung selbst als Krystallisiren, Krystallisation; die Körper, welche sie darbieten, als krystallisirbar (Quarz, Kalkspath, Alaun etc.). Körper, denen eine solche regelmässige Anordnung vollständig fehlt, nennt man amorph; die Erscheinung selbst Amorphie (Glas, Kreide, Leim etc.). Zeigen die Körper die Krystallform nur in sehr undeutlicher Weise, so dass letztere nur in dem Innern derselben oder auf dem Bruche bemerkbar ist, ja auch hier sich bisweilen nur mit bewaffnetem Auge erkennen lässt, so bezeichnet man die Körper als krystallinisch (Marmor, kohlensaures Ammonium etc.). Die Ueberführung der Körper in den krystallisirten Zustand ist eine der gebräuchlichsten Methoden, um dieselben von fremden Beimengungen zu befreien, sie zu reinigen. Da die Krystallbildung sich am leichtesten bei dem Uebergange eines Körpers aus dem flüssigen Aggregatzustande in den festen vollzieht, so lässt man dieselben entweder in geschmolzenem Zustande langsam abkühlen oder man sucht sie aus ihren Lösungen in Wasser, Weingeist, Aether etc. abzuscheiden. Schmilzt man z. B. Schwefel in einem Tiegel und lässt denselben langsam erkalten, so bildet sich an der Oberfläche allmälig eine feste Kruste. Durchsticht man dieselbe, so dass der noch flüssige Schwefel ausfliessen kann, so findet man die dadurch entstandene Höhlung mit wohl ausgebildeten Krystallen angefüllt. Löst man andererseits einen krystallisirbaren Körper in einem Lösungsmittel auf, so ist die aufgelöste Menge im Allgemeinen um so grösser, je höher die Temperatur des Lösungsmittels war. Lässt man dann eine derartige bei hoher Temperatur gesättigte Lösung erkalten, so scheidet

sich ein Theil des aufgenommenen Körpers in Krystallen ab. Die nach dem Anschiessen der Krystalle übrig bleibende Lösung, bezeichnet man als die Mutterlauge. Auch aus dieser kann ebenso wie aus den bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Lösungen durch Verdunsten des Lösungsmittels eine weitere Krystallisation erzielt werden. Die schliesslich hierbei eintretende Sättigung der Lösung mit dem aufgelösten, zu krystallisirenden Körper macht sich durch Abscheidung kleiner Krystalle an der Oberfläche — Salzhaut — bemerkbar.

Die Krystalle werden um so grösser und regelmässiger ausgebildet erhalten, je langsamer und ruhiger die Erkaltung oder Verdunstung vor sich geht.

Da jedem krystallisirbaren Stoffe eine eigenthümliche Krystallform zukommt, so sind die Formen, welche dieselben darbieten, ausserordentlich zahlreich und mannigfaltig. Trotzdem lassen sie sich nach dem grösseren oder geringeren Grade ihrer Symmetrie in sechs verschiedene Classen oder Systeme — Krystallsysteme — ordnen. In jedem Krystalle kann man gewisse Richtungen — Axen —, gegen welche die verschiedenen Flächen eine bestimmte symmetrische Lage haben, unterscheiden. Je nach ihrer Lage, Zahl und Grösse unterscheidet man sechs verschiedene Krystallsysteme:

1. Das reguläre System,
2. Das quadratische System,
3. Das hexagonale System,
4. Das rhombische System,
5. Das monokline oder klinorhombische System,
6. Das trikline oder klinorhomboidische System,

I. Das reguläre System mit drei gleichen zu einander rechtwinkligen Axen (Fig. 24).

$$ac = bd = fg$$

Die Grundform dieses Systems, von dem sich die anderen Formen am leichtesten ableiten, ist das Octaëder (Fig. 25), begrenzt von acht gleichseitigen

Fig. 24. Fig. 25. Fig. 26.

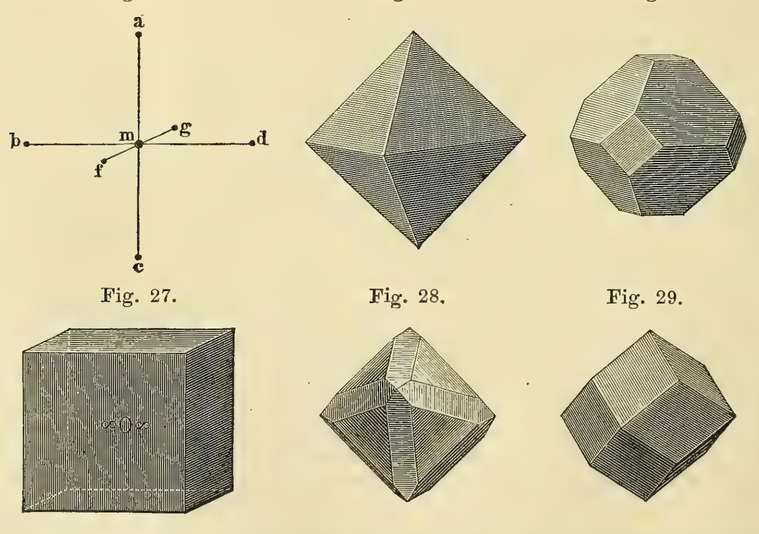


Fig. 27. Fig. 28. Fig. 29.

Dreiecken (Krystallform des Alauns, des Magneteisens etc.). Durch Abstumpfung der sechs Octaëderecken entsteht die Form (Fig. 26, Krystallform des Chlor-

kaliums). Denkt man sich die Abstumpfung der Ecken so weit fortgesetzt, dass sich die Schnittflächen unter völligem Verschwinden der Octaëderflächen rings berühren, so resultirt der Würfel (Fig. 27, Krystallform des Jodkaliums, Kochsalzes etc.).

Durch Abstumpfung der zwölf Octaëderkanten entsteht je nach der Grösse der so erzielten neuen Flächen zunächst die Form der Fig. 28 und zuletzt die Form der Fig. 29, das Rhombendodecaëder, bei welchem die Abstumpfungsflächen bis zu ihrer gegenseitigen Durchschneidung angewachsen sind. Krystallform des Granat, Phosphor, Boracit etc. In ähnlicher Weise leiten sich auch die übrigen Formen des regulären Systems wie die Vierundzwanzigflächner, die Pyramidenwürfel, das Tetraëder etc. vom Octaëder ab.

II. Das quadratische oder tetragonale System mit drei zu einander rechtwinkligen Axen, von denen zwei gleich, die dritte dagegen länger oder kürzer als jene beiden ist.

$$bd = fg \gtrless ac. \quad \text{(Fig. 30.)}$$

Die Grundform dieses Systemes ist das Quadratoctaëder (Fig. 31 uud 32), begrenzt von acht gleichschenkligen Dreiecken. Krystallform des Quecksilber-

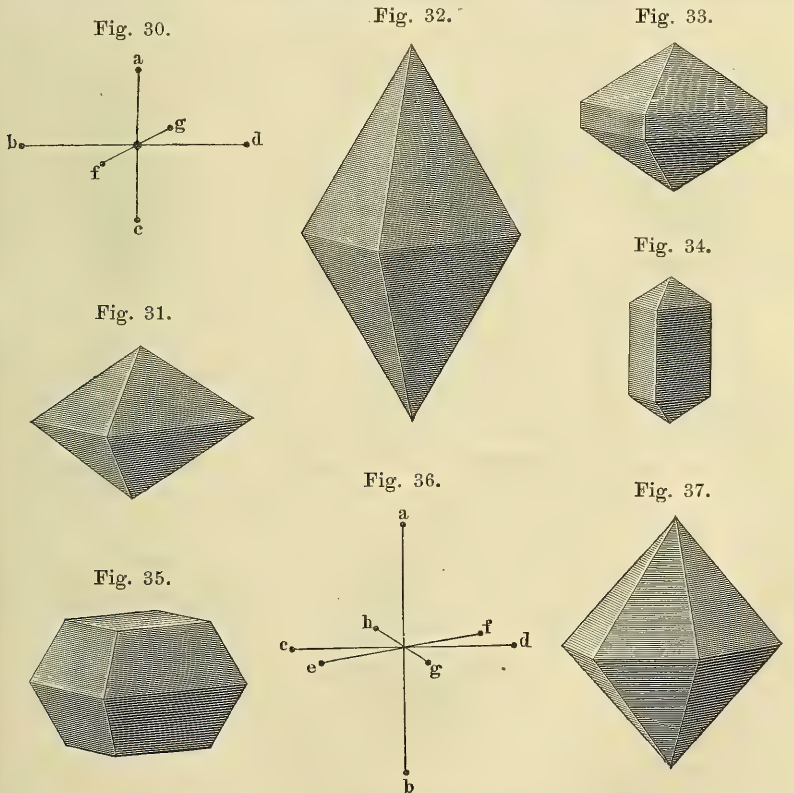


Fig. 30. Fig. 31. Fig. 32. Fig. 33. Fig. 34. Fig. 35. Fig. 36. Fig. 37.

jodids etc. Durch Abstumpfung der horizontalen Kanten entsteht die quadratische Säule, Fig. 33 und 34. Krystallform des Zinnsteins etc. Durch Ab-

stumpfung der oberen und unteren Ecke des Quadratoctaëders (Fig. 35) resultirt die gewöhnliche Form des gelben Blutlaugensalzes.

III. Das hexagonale System mit vier Axen, von denen die drei in einer Ebene liegenden einander gleich sind und sich unter einem Winkel von 60^0 schneiden, die vierte darauf senkrecht stehende Axe dagegen kleiner oder grösser als jene drei anderen ist (Fig. 36).

$$cd = ef = gh; \quad ab \gtreqless cd, ef, gh.$$

Die Grundform ist die sechsseitige Pyramide (Fig. 37), begrenzt von zwölf gleichschenkligen Dreiecken, aus welcher durch Abstumpfung der Kanten Formen wie Fig. 38 und 39 entstehen. Im hexagonalen Systeme krystallisiren unter Anderem der Quarz, der Kalkspath, das Arsen, das Wismuth, das Antimon, das salpetersaure Natrium etc.

IV. Das rhombische System mit drei rechtwinklig zu einander stehenden ungleichen Axen (Fig. 40). Grundform: das rhombische Octaëder, begrenzt von acht ungleichseitigen aber congruenten Dreiecken (Fig. 41). Von bekannten

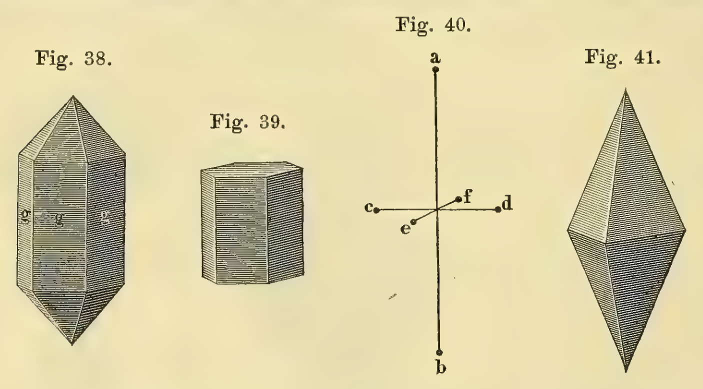


Fig. 38. Fig. 39. Fig. 40. Fig. 41.

Körpern krystallisiren in dem rhombischen Systeme der Arragonit, der Schwefel, der Schwerspath, der Salpeter, das schwefelsaure Magnesium, das schwefelsaure Zink, der Brechweinstein etc.

V. Das monokline System mit drei ungleichen Axen, von denen zwei — *ab* und *cd* — sich schiefwinklig schneiden, die dritte *ef* aber rechtwinklig

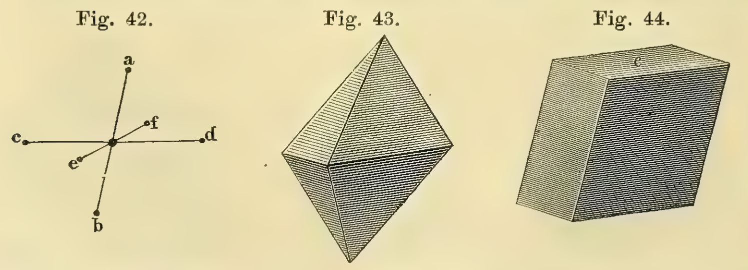


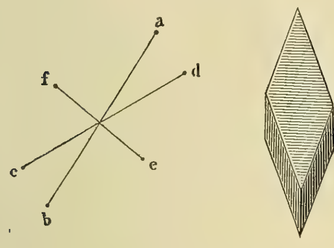
Fig. 42. Fig. 43. Fig. 44.

zu diesen beiden gestellt ist (Fig. 42). Als Grundform dieses Systemes gilt das monokline oder klinorhombische Octaëder (Fig. 43), begrenzt von acht ungleichseitigen Dreiecken, von denen jedoch die vorderen andere Neigung gegen die Axen haben als die hinteren. Von diesem leitet sich die charakteristischste

und häufigste Form dieses Systemes, die schiefe rhombische Säule oder das monokline Prisma ab (Fig. 44). In dem monoklinen Systeme krystallisiren Gyps, Schwefel (geschmolzen), Glaubersalz, Eisenvitriol, Rohrzucker, Oxalsäure, Weinsäure etc.

VI. Das trikline oder klinorhomboidische System ist durch drei ungleiche, zu einander schiefwinklige Axen charakterisirt (Fig. 45). Als Grundform dieses von allen Krystallsystemen am wenigsten Symmetrie zeigenden Systemes ist das trikline Octaëder, dessen obere Flächen alle verschieden gegen die drei Axen geneigt sind, zu betrachten (Fig. 46). Von dieser Form leitet sich die häufiger vorkommende schiefe rhomboidische Säule ab. Es krystallisiren in diesem Systeme unter Anderem der Axinit, der Albit, der Kupfervitriol, das Kaliumbichromat etc.

Fig. 45. Fig. 46.



Eine scheinbar von den vorstehenden Krystallsystemen abweichende Gestalt besitzen die sogenannten Halbflächner oder hemiëdrischen Krystalle. Es tritt nämlich bei Krystallen häufig der Fall ein, dass eine Hälfte der Flächen vollständig verschwindet, indem die andere Hälfte der Flächen sich in entsprechendem Maasse ausdehnt. So ist der Vierflächner oder das Tetraëder die hemiëdrische Form des regulären Octaëders, das Rhomboëder die der sechsseitigen Pyramide etc.

Besitzt ein Körper die Fähigkeit in verschiedenen Krystallsystemen zu krystallisiren, so bezeichnet man denselben als polymorph oder heteromorph. Findet er sich in zwei verschiedenen Krystallformen, so heisst er dimorph (Schwefel, kohlensaures Calcium etc.); kommt er in drei verschiedenen Krystallformen vor, trimorph (Titansäure).

Verbindungen, welche bei analoger chemischer Zusammensetzung in gleicher oder sehr ähnlicher Form gleicher Krystallsysteme krystallisiren, nennt man isomorph. Derartige Körper besitzen nicht allein die Fähigkeit in beliebigen Verhältnissen zusammen resp. über einander zu krystallisiren, sondern auch sich gegenseitig zu vertreten, ohne dass die Krystallform der betreffenden Verbindung dadurch eine Aenderung erleidet. So sind z. B. die verschiedenen Alaune, die schwefelsauren und selensauren Salze, die phosphorsauren und arsensauren Salze isomorph. So kann in dem gewöhnlichen Alaun

$$Al^2\,3\,SO^4 + K^2SO^4 + 24\,H^2O$$

das Aluminium (Al^2) durch Eisen (Fe^2), Chrom (Cr^2), Mangan (Mn^2), das Kalium (K^2) durch Natrium (Na^2), Ammonium ($(NH^4)^2$), Rubidium (Rb^2), Cäsium (Cs^2) ersetzt werden, ohne dass dadurch eine Aenderung der Krystallform herbeigeführt wird. Bringt man daher einen Krystall gewöhnlichen Alauns in eine Lösung von Chromalaun, so vergrössert er sich wie in seiner eigenen Lösung. Es findet diese Erscheinung eine Erklärung in

der gleichen atomistischen und molecularen Structur solcher Körper, d. h. in der übereinstimmenden Art der Zusammensetzung und Gruppirung der einzelnen Bestandtheile. Auf Cohäsionsverhältnisse sind weiter eine Reihe von Erscheinungen zurückzuführen, welche bei der Charakterisirung von einfachen und zusammengesetzten Körpern wichtige Anhaltpunkte liefern. So die Härte, die Festigkeit, die Sprödigkeit, die Elasticität, die Dehnbarkeit, die Geschmeidigkeit etc. Dasselbe gilt von Flüssigkeiten, welche man je nach dem Grade der Cohäsion als dünnflüssige, dick- oder zähflüssige etc. zu bezeichnen pflegt.

Einzelne Elemente besitzen die Eigenthümlichkeit, in verschiedenen, sowohl chemisch als auch physikalisch ganz von einander abweichenden Zuständen aufzutreten, so dass man dieselben für ganz verschiedene Körper halten könnte, wenn nicht die Möglichkeit vorläge, sie aus dem einen Zustande in den anderen überzuführen, und wenn nicht diese modificirten Körper bei Behandlung mit Agentien qualitativ und quantitativ gleiche Verbindungen lieferten. Solche Erscheinungen bezeichnet man mit dem Namen Allotropie, derartige verschiedene Zustände als allotrope Modificationen eines und desselben Körpers. So tritt der Kohlenstoff in drei allotropen Modificationen, als Diamant, als Graphit und als amorphe Kohle, der Phosphor als farblose, krystallisirbare und als rothe amorphe Modification auf. Die Ursache dieser Erscheinung ist wahrscheinlich in dem Umstande zu suchen, dass bei Bildung der Molecüle jener allotropen Elemente eine ungleiche Anzahl von Atomen sich vereinigt hat.

C. Allgemeine chemische Beziehungen.

Bei einer näheren Betrachtung der uns umgebenden Körperwelt finden wir, dass durch Einwirkung chemischer oder physikalischer Kräfte nur ein kleiner Theil der Körper nicht weiter zerlegt werden kann, das heisst, dass es nur bei einer kleinen Anzahl der letzteren mit den uns gegenwärtig zu Gebote stehenden Mitteln vorläufig nicht gelungen ist, Stoffe abzuscheiden, welche von den ursprünglichen verschieden sind, wogegen eine ausserordentlich grosse Zahl Körper hierbei in zwei oder mehrere Stoffe zerfällt.

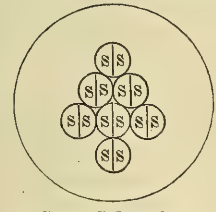
Diejenigen Körper, welche weder physikalisch noch chemisch sich weiter in andere Stoffe zerlegen lassen, bezeichnet man als einfache oder als Elemente, auch wohl als Grund- oder Urstoffe. Im Gegensatz hierzu werden solche Körper, die, trotzdem jeder als ein in allen seinen Theilen physikalisch gleichartiges Individuum erscheint, in Folge chemischer Einwirkung in zwei oder mehrere andere Stoffe zerfallen, zusammengesetzte genannt.

Während man das Wasser, wie bereits früher erwähnt, durch Einwirkung gewisser Kräfte oder Agentien in zwei von demselben vollständig verschiedene Stoffe, den Wasserstoff und den Sauerstoff, zerlegen kann, ist es bisher auf keinerlei Weise gelungen, letztere noch weiter zu spalten. Das Wasser zählt somit zur Gruppe der zusammengesetzten Körper, wogegen der Wasserstoff und der Sauerstoff als Elemente zu be-

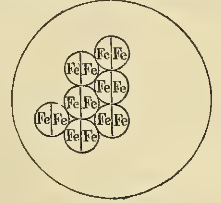
zeichnen sind. Aehnliche Erscheinungen lassen sich auch z. B. bei dem als Heilmittel mannigfach benutzten Schwefelantimon (*Stibium sulfuratum nigrum*) beobachten. Auch dieses ist ein zusammengesetzter Körper, da es sich durch geeignete Mittel in zwei Stoffe zerlegen lässt, den Schwefel und das metallische Antimon, wogegen letztere beiden bis jetzt nicht weiter gespalten werden konnten, somit auch sie zu den einfachen Stoffen oder den Elementen zu zählen sind.

Die Zahl der einfachen Stoffe, welche man vorläufig aus der Unzahl von zusammengesetzten abgeschieden hat und die natürlich sich auch wieder zu solchen vereinigen lassen, ist verhältnissmässig eine geringe, sie beträgt gegenwärtig 65. Man bezeichnet dieselben der Kürze wegen mit den Anfangsbuchstaben oder Abkürzungen ihrer lateinischen Namen. Indessen ist die Unzerlegbarkeit dieser 65 Stoffe nur eine relative, denn wenn sie uns auch vorläufig als einfache erscheinen, da wir sie mit den uns zu Gebote stehenden Mitteln nicht weiter zerlegen können, so dürfte es doch vermessen sein zu behaupten, dass es nicht einer späteren Generation von Chemikern gelingen könne, das eine oder andere dieser jetzigen Elemente als einen zusammengesetzten Stoff zu charakterisiren, ebenso wie es der fortschreitenden Wissenschaft schon gelungen ist, einzelne der früher als Elemente angesehenen Körper weiter zu zerlegen. — Berücksichtigt man die Constitution der Materie, so lassen die Elemente sich auch definiren als eine Aneinanderlagerung von Molecülen, deren Atome jedoch unter sich gleichartig sind, wogegen zusammengesetzte Körper sich als Aneinanderlagerungen von Molecülen auffassen lassen, deren Atome unter sich verschiedenartig sind. Betrachten wir zur Erläuterung dieser Definitionen einen zusammengesetzten Körper, beispielsweise die Verbindung des Schwefels mit dem Eisen, das Schwefeleisen, welches als *Ferrum sulfuratum* in Gebrauch ist, so sind die Elemente Schwefel und Eisen als Conglomerate von gleichartigen Schwefel- beziehungsweise Eisenmolecülen zu betrachten, welche weiter bei chemischen Actionen nur noch in gleichartige Schwefel- oder Eisenatome zerlegt werden können, während der aus jenen Elementen zusammengesetzte Körper, das Schwefeleisen, wohl aus gleichartigen Molecülen, aber da letztere ja Schwefel und Eisen als nähere Bestandtheile enthalten, aus verschiedenartigen Atomen besteht.

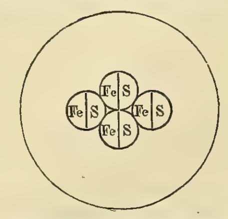
Nachstehende Zeichnungen mögen dies noch mehr veranschaulichen:



S = Schwefel, Element — gleichartige Molecüle, gleichartige Atome.



Fe = Eisen, Element — gleichartige Molecüle, gleichartige Atome.



Fe S = Schwefeleisen, zusammengesetzter Körper, gleichartige Molecüle, verschiedenartige Atome.

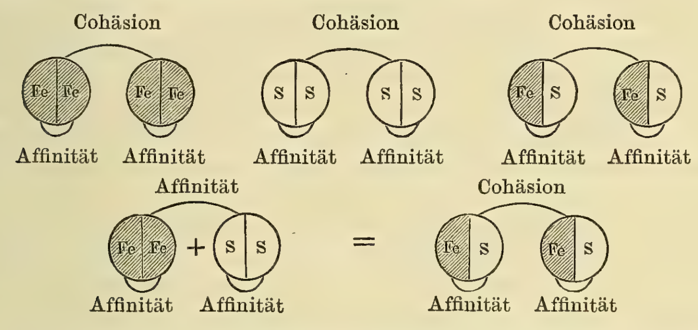
Es gelingt indessen nicht nur, zusammengesetzte Körper in einfache zu zerlegen — Analyse —, sondern auch umgekehrt, wie bereits angedeutet, zusammengesetzte aus einfachen zu bilden — Synthese. — Derartige, durch Vereinigung zweier oder mehrerer einfacher Stoffe zu einem homogenen Ganzen, entstehende Individuen bezeichnet man als chemische Verbindungen. Da solche Vereinigungen zu chemischen Verbindungen stets nach bestimmten, unveränderlichen Verhältnissen vor sich gehen, so hat man eine chemische Verbindung auch als Vereinigung zweier oder mehrerer Elemente nach festen, bestimmten Gewichtsverhältnissen zu einem homogenen, physikalisch gleichartigen Körper definirt. Eine chemische Verbindung charakterisirt sich somit einestheils durch ihre physikalische Gleichartigkeit, Homogenität, und anderentheils besonders noch dadurch, dass die einzelnen darin enthaltenen Bestandtheile sich nur nach bestimmten, unveränderlichen Gewichtsmengen vereinigen. Gerade in diesen beiden Eigenschaften liegt der Unterschied zwischen einer chemischen Verbindung und einem mechanischen Gemenge, welches die betreffenden Bestandtheile in willkürlichen Verhältnissen enthält, keine homogene Masse bildet und somit auch schon durch mechanische Mittel wieder getrennt und zerlegt werden kann. Das Beispiel des Schwefeleisens dürfte auch diese Unterschiede genügend erläutern.

Mengt man fein vertheiltes Eisen (*Ferrum pulveratum*) innig mit gepulvertem Schwefel, so dass mit unbewaffnetem Auge weder der eine noch der andere Bestandtheil zu entdecken ist, so hat trotz dieser anscheinenden Gleichartigkeit der Masse das Gemisch den Charakter eines mechanischen Gemenges nicht verloren, denn schon mit der Lupe oder dem Mikroskope werden wir die beiden Bestandtheile mit genügender Schärfe als unverändert neben einander erkennen; ferner lässt sich durch mechanische Mittel: Behandeln mit einem Magneten, oder Ausziehen mit Schwefelkohlenstoff, welcher den Schwefel auflöst, eine factische Trennung beider Bestandtheile mit Leichtigkeit ausführen. Erhitzt man dagegen dieses Gemenge vorsichtig, so findet eine mehr oder minder heftige Vereinigung des Schwefels mit dem Eisen zu einem neuen Körper, dem Schwefeleisen, statt, welcher in allen seinen Eigenschaften sich als eine chemische Verbindung charakterisirt. Das Schwefeleisen besitzt eine vollständige Gleichartigkeit (Homogenität) seiner Masse, denn weder Schwefel noch Eisen lassen sich auf mechanische Weise daraus isoliren, ebenso hat diese Vereinigung in dem unveränderlichen Verhältnisse von 56 Gewichtstheilen Eisen und 32 Gewichtstheilen Schwefel stattgefunden. — Wäre ein Ueberschuss von Schwefel oder Eisen in jenem Gemenge vorhanden gewesen, so würde derselbe keinerlei Antheil an jener chemischen Verbindung genommen haben und ebenso wie aus dem ursprünglichen Gemenge mechanisch entfernt werden können.

Die Kraft, vermöge deren sich zwei oder mehrere Elemente zu chemischen Verbindungen vereinigen, bezeichnet man als chemische Anziehungskraft, chemische Verwandtschaft oder Affinität. Dieselbe unterscheidet sich wesentlich von der rein physikalischen, den Aggregatzustand bedingenden Kraft der Cohäsion.

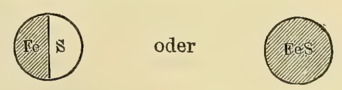
Während die Cohäsion nur wirksam ist zwischen den einzelnen Molecülen eines und desselben Körpers, sie also nur gleichartige Mo-

lecüle vereinigt und zusammenhält, wirkt die Affinität nur zwischen verschiedenartigen Molecülen, indem sie deren Atome zu neuen, von den ursprünglichen Molecülen verschiedenen — chemischen Verbindungen — vereinigt. Die Affinität kommt jedoch auch zwischen gleichartigen Körpern zur Geltung, denn sie ist die Kraft, welche die Atome innerhalb der betreffenden Molecüle zusammenhält, gleichgültig ob diese Atome gleichstoffig sind oder nicht. So werden die einzelnen Molecüle im Eisen, im Schwefel und in deren Verbindung, dem Schwefeleisen, durch Cohäsion zusammengehalten, wogegen die Atome innerhalb dieser Eisen-, Schwefel- und Schwefeleisenmolecüle durch Affinität vereinigt sind, ebenso wie es als eine Wirkung der Affinität zu bezeichnen ist, wenn sich Eisen und Schwefel zu Schwefeleisen verbinden.



Das Wesen einer chemischen Zersetzung oder Zerlegung kann somit nur in einer Aufhebung der zwischen den Bestandtheilen des zu zersetzenden Körpers obwaltenden Affinität bestehen, dagegen ein synthetischer Process, d. h. der Aufbau einer chemischen Verbindung aus ihren Bestandtheilen nur durch das Eintreten der Affinitätswirkung sich vollziehen.

Bei Betrachtung dieser Vereinigungen von Elementen durch chemische Affinität zu zusammengesetzten Körpern kann man die Frage aufwerfen: Sind in den chemischen Verbindungen die Elemente, aus denen dieselben sich gebildet haben, noch unverändert mit allen ihren ursprünglichen Eigenschaften vorhanden oder nicht? Das heisst mit anderen Worten: nehmen die eine chemische Verbindung bildenden Elemente innerhalb derselben von einander gesonderte Räume ein, oder haben sie sich hierbei gegenseitig durchdrungen? Findet also das Molecül der chemischen Verbindung in der Formel



einen entsprechenden Ausdruck?

Eine Reihe von Beobachtungen spricht für eine gesonderte Raumerfüllung. Zunächst lassen sich aus allen chemischen Verbindungen die elementaren Bestandtheile durch geeignete Mittel wieder abscheiden und

zwar so, dass die Qualität und Quantität derselben vor dem Eintritte in die betreffende Verbindung und nach der Wiederabscheidung aus derselben vollständig gleich ist.

Aus dieser Unveränderlichkeit der Elemente hat man den Schluss gezogen, dass dieselben in den chemischen Verbindungen noch als solche vorhanden seien, sie mithin von einander getrennte Räume innerhalb des Molecüls der Verbindung einnehmen. Noch mehr als dieser Umstand drängen die zahllosen Fälle von sogenannter Isomerie, welche bei den organischen Verbindungen in überraschender Mannigfaltigkeit sich geltend machen, zu einer derartigen Annahme hin, da nur mit Hülfe der letzteren solche Fälle eine einfache und bündige Erklärung finden. (Siehe II. organischen Theil.)

Von den Verbindungen nach festen, unveränderlichen Verhältnissen oder den chemischen Verbindungen im engeren Sinne einestheils und den mechanischen Gemengen anderentheils hat man weiter die Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen zu unterscheiden. Zu diesen zählen die Lösungen fester, flüssiger oder gasförmiger Körper in Flüssigkeiten, die Gemische von Gasen, die Legirungen von Metallen, die aus isomorphen Verbindungen bestehenden Krystalle (siehe S. 35) etc. Diese Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen unterscheiden sich von den eigentlichen chemischen Verbindungen zunächst dadurch, dass die Anzahl der möglichen Mengenverhältnisse eine unendlich grosse, an gewisse Grenzen nur selten gebundene ist. Weiter auch dadurch, dass eine Aenderung in ihrem Zusammensetzungsverhältnisse der Gleichartigkeit oder Homogenität derselben keinen, den Eigenschaften der durch diese Aenderung resultirenden neuen Verbindung nur sehr geringen Eintrag thut, wogegen bei den Verbindungen nach festen Verhältnissen oder den chemischen Verbindungen im engeren Sinne schon die kleinste Aenderung in dem Zusammensetzungsverhältnisse das Entstehen ungleichartiger Substanzen, die Bildung von Verbindungen mit wesentlich anderen Eigenschaften bedingt. So sind z. B. in dem rothen Quecksilberoxyde, einer chemischen Verbindung im engeren Sinne, 92,59 Proc. Quecksilber mit 7,41 Proc. Sauerstoff unabänderlich vereinigt; entzieht man demselben auf irgend eine Weise Sauerstoff, so entsteht eine ungleichartige Substanz, ein mechanisches Gemenge aus metallischem Quecksilber und Quecksilberoxyd. Entzieht man dagegen einer Verbindung nach veränderlichen Verhältnissen, z. B. einer Auflösung von Kochsalz in Wasser, einen Theil des Wassers, indem man dieselbe durch Abdampfen concentrirt, so erleidet hierdurch die Homogenität der Lösung absolut keinen Eintrag, wenn auch die Eigenschaften der so entstandenen Verbindung in Bezug auf specifisches Gewicht, Siedepunkt etc. ein wenig verändert sind.

Der Unterschied schliesslich zwischen mechanischen Gemengen und Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen beruht in der Gleichartigkeit oder Homogenität, welche ersteren vollständig fehlt, letzteren dagegen eigenthümlich ist.

Die Affinität oder chemische Anziehungskraft ist bei den verschiedenen Körpern eine ungleich grosse, ja sie kann sogar bei einem und demselben Körper unter verschiedenen Umständen variiren, indem es eine Anzahl von Momenten giebt, welche dieselbe wesentlich beeinflussen, die Stärke dieser Kraft vermehren, vermindern oder ganz aufheben können. Die wichtigsten Momente, welche fördernd auf die Vereinigung zweier und mehrerer Elemente zu einer chemischen Verbindung wirken, sind folgende:

1. Die innige Berührung.

Sollen sich Körper zu einer chemischen Verbindung vereinigen, so ist es zunächst erforderlich, dass sie in möglichst unmittelbare Berührung mit einander gelangen. Sind die betreffenden Stoffe daher fester Natur, so müssen sie möglichst fein gepulvert sein, um durch feine Vertheilung die Wirkung der Affinität zu ermöglichen, die nur in unmittelbarster Nähe zur Geltung kommt. Jedoch nur in verhältnissmässig seltenen Fällen lässt sich durch inniges Mengen fester Körper eine solche Annäherung der betreffenden Molecüle herbeiführen, dass die chemische Verwandtschaft zur Wirkung kommt. Wesentlich günstiger gestalten sich schon die Verhältnisse, wenn einer der bezüglichen Körper ein flüssiger oder ein gasförmiger ist, und noch vortheilhafter natürlich, wenn alle zu verbindenden Substanzen flüssig oder gasförmig sind, indem dann die gegenseitige Berührung der verschiedenen Molecüle am innigsten ist. So lässt sich trotz der feinsten Vertheilung keine chemische Vereinigung des Schwefels mit dem Eisen durch einfaches Zusammenreiben bewerkstelligen, wogegen wir eine äusserst heftige Vereinigung beobachten, wenn fein vertheiltes Eisen in geschmolzenen, also flüssigen oder in dampfförmigen Schwefel eingetragen wird. Dieser Umstand mag auch wohl die Veranlassung zu dem von den älteren Chemikern aufgestellten, jedoch nur theilweise richtigen Satze: „*Corpora non agunt, nisi fluida*“ gewesen sein.

Auf dem Principe einer möglichst innigen Berührung der betreffenden Körper beruhen auch die Verbindungserscheinungen, welche man als Contact- oder katalytische Wirkung zu bezeichnen pflegt. Gewisse feste Körper besitzen nämlich, wenn dieselben sich in feiner Vertheilung befinden, die Fähigkeit, Gase an ihrer Oberfläche zu verdichten, die Molecüle derselben also in eine sehr innige Berührung mit einander zu bringen und hierdurch eine chemische Vereinigung der Gase zu bewirken, ohne dass indessen die jene Wirkung ausübende Substanz selbst dabei eine Veränderung erleidet. Derartige Substanzen sind z. B. fein vertheiltes Platin, der sogenannte Platinmohr oder Platinschwamm, welcher die Fähigkeit besitzt, ein Gemenge von Wasserstoff und Sauerstoff sofort zu Wasser zu vereinigen (s. S. 31); auch die Holzkohle und das gepulverte Glas zeichnen sich, wenn auch in geringerem Maasse, durch diese Eigenthümlichkeit aus.

2. Der Wechsel der Temperatur.

Obwohl eine Reihe von chemischen Verbindungen schon bei gewöhnlicher Temperatur stattfindet, so giebt es doch eine unendlich grosse Zahl von Processen, welche sich erst bei erhöhter Temperatur, ja theilweise erst bei den intensivsten Hitzegraden vollziehen. Wenn hiernach die Wärme im Allgemeinen als ein kräftiger Hebel der Affinitätswirkung anzusehen ist, so giebt es doch andererseits auch Fälle, wo eine Erniedrigung der Temperatur die Bildung chemischer Verbindungen veranlasst. Man erinnere sich nur an jenen eigenthümlichen festen Körper, welcher sich aus einer Auflösung des Elementes Chlor in Wasser (*Aqua chlori*) bei Erniedrigung der Temperatur auf 0^0 abscheidet und als eine Vereinigung von Chlor mit Wassermolecülen zu betrachten ist, die bei gewöhnlicher Lufttemperatur nicht existiren kann. Sieht man ab von letzteren verhältnissmässig seltenen Fällen, in denen Temperaturerniedrigung eine chemische Vereinigung zweier oder mehrerer Körper veranlasst, so lässt sich der Satz: „Erwärmung bis zu einem gewissen Grade steigert die Affinität der einzelnen Stoffe“ fast als allgemeine Regel aufstellen.

Eine derartige Erscheinung kann nicht befremden, wenn man das Wesen der Wärme im Allgemeinen berücksichtigt und dabei erwägt, dass man unter Wärme nicht einen eigenthümlichen Stoff (Wärmestoff, *caloricum*) zu verstehen hat, sondern nur eine Bewegungsform der Materie. Die Erhöhung oder Erniedrigung der Temperatur eines Körpers ist daher nicht auf die Zufuhr oder Entziehung eines derartigen, sogenannten Wärmestoffes, sondern auf eine Vermehrung oder Verminderung der Bewegung der Molecüle desselben zurückzuführen. Eine solche durch Temperaturerhöhung herbeigeführte Vermehrung der Bewegung der einzelnen Molecüle verschiedener Körper muss aber naturgemäss auch von einer häufigeren und innigeren Berührung derselben begleitet sein, welche, wie ja bereits erörtert, eine Erhöhung der chemischen Affinität zur Folge hat.

3. Licht.

Ein weiteres, die chemische Verwandtschaft in hohem Maasse förderndes Moment ist das Licht. Körper, welche im Dunkeln keinerlei Einwirkung auf einander zeigen, ja sogar im zerstreuten Tageslichte nur äusserst langsam agiren, vereinigen sich plötzlich im directen Sonnenlichte, bisweilen sogar unter Licht- und Feuererscheinung. Als Beispiel möge hier das Verhalten des Chlors zum Wasserstoff oder des Chlors zum Kohlenoxydgas eine Erwähnung finden. Indessen besitzen die verschiedenen Lichtsorten, welche das weisse Licht zusammensetzen, nicht in gleichem Maasse die Fähigkeit der Affinitätsvermehrung, sondern ihre chemische Wirksamkeit nimmt zu von den rothen nach den violetten Strahlen, so dass die violetten und noch mehr die ultravioletten die chemisch wirksamsten sind.

4. Elektricität.

Obschon wir uns über das Wesen der Elektricität noch im Unklaren befinden, so ist es doch wahrscheinlich, dass die chemische Action und die Förderung der Affinität, welche die Elektricität namentlich zwischen den elementaren Stoffen bewirkt, auch hier auf eine eigenthümliche Art der Bewegung der Körper- oder der Aethertheilchen zurückzuführen ist. Mit besonderer Leichtigkeit lassen sich gasförmige Elemente mittelst des hindurchschlagenden elektrischen Funkens chemisch vereinigen, — so der Wasserstoff und der Sauerstoff zu Wasser, das Chlor und der Wasserstoff zu Chlorwasserstoff etc. —, jedoch auch feste Substanzen, wie eine Reihe von Metallen, werden durch den elektrischen Strom oder die intensive Temperatur, welche sich hierdurch herbeiführen lässt, mit anderen Elementen, beispielsweise dem Sauerstoff, verbunden.

5. *Status nascens.*

Werden Körper durch irgend welches Agens aus einer Verbindung abgeschieden, so zeigen sie in dem Augenblicke des Freiwerdens eine grosse Neigung, sich mit einander zu vereinigen, welche ihnen unter gewöhnlichen Bedingungen nicht zukommt. Es beruht diese Erscheinung darauf, dass im Momente der Abscheidung, also des Freiwerdens eines Elementes aus einer chemischen Verbindung, die Atome desselben noch unverbunden sich befinden, mithin die Anziehungskraft, welche dieselben unter gewöhnlichen Verhältnissen auf einander ausüben und welche sie zu Molecülen verbunden hält, nicht erst überwunden zu werden braucht. Während Arsen und Wasserstoff, direct mit einander in Berührung gebracht, keinerlei Einwirkung auf einander zeigen, so vereinigen sie sich zu Arsenwasserstoff ohne Weiteres, wenn sie aus ihren Verbindungen abgeschieden werden, mithin im *status nascens* sich befinden. Aehnliche Erscheinungen treten bei verschiedenen anderen Elementen auf, und wir werden noch oft Gelegenheit haben, auf diesen Punkt zurückzukommen.

Als die Affinität vermehrende Momente können ferner mechanische Kräfte, durch Reibung, Druck oder Stoss wirkend, betrachtet werden, da auch sie bisweilen chemische Vereinigungen veranlassen.

Haben wir im Vorstehenden gesehen, dass es eine Anzahl von Kräften und Einflüssen giebt, welche in ihrer Wirkung auf die Körper die chemische Affinität derselben erhöhen, so ist es zunächst unsere Aufgabe, auch den Einflüssen unsere Aufmerksamkeit zu schenken, welche die Affinität vermindern oder ganz aufheben.

Bei Beobachtung dieser Einflüsse zeigt es sich, dass dieselben Momente, welche durch Vermehrung der Affinität die Vereinigung zweier oder mehrerer Körper zu einer chemischen Verbindung veranlassen, auch häufig unter gewissen Verhältnissen eine Spaltung zusammengesetzter Körper in einfachere Stoffe oder eine Umlagerung der betreffenden Mo-

lecüle, begleitet von der Bildung neuer Verbindungen bedingen, Erscheinungen, die man als chemische Zersetzungen bezeichnet. —

Haben wir beispielsweise gesehen, dass die Wärme, das Licht, die Elektricität als mächtige Hebel der Affinität wirken, so beobachten wir auch andererseits, dass sie häufig die Ursache einer Verminderung oder Aufhebung der chemischen Verwandtschaft sind und so die Veranlassung von Zersetzungserscheinungen, von dem Zerfallen zusammengesetzter Körper in einfachere Stoffe bilden. Hierzu gesellen sich jedoch noch einige andere Einflüsse, welche chemische Zersetzungen oder Umsetzungen bedingen, und die daher neben den vorhin erwähnten Agentien im Nachfolgenden gleichfalls Erwähnung finden mögen.

1. Selbstzersetzung.

An einzelnen Verbindungen beobachten wir die eigenthümliche Erscheinung, dass sie nach längerer oder kürzerer Zeit, anscheinend ohne jegliche äussere Veranlassung, eine Veränderung, Zersetzung erleiden. Derartige Erscheinungen hat man daher als Selbstzersetzungen bezeichnet. So zerfällt das Wasserstoffsuperoxyd, eine Verbindung von zwei Atomen Wasserstoff und zwei Atomen Sauerstoff, schon in der Kälte allmälig in Wasser und Sauerstoff; das Schwefeltetrachlorid, welches durch Vereinigung von einem Atom Schwefel mit vier Atomen Chlor entsteht, in Schwefelchlorür und freies Chlor. Jedenfalls ist die Stärke der Affinität, welche die Bildung einer derartigen Verbindung veranlasste, nur eine geringe, so dass dieselbe schon durch Ursachen, welche sich der äusseren Beobachtung entziehen, wieder aufgehoben werden kann.

2. Schlag, Reibung etc.

Als eine weitere Veranlassung von Zersetzungserscheinungen sind auch die rein mechanischen Einwirkungen, des Schlagens, Reibens etc. anzusehen, die unter Umständen sogar mit ausserordentlicher Heftigkeit (Explosion) sich vollziehen können. Als Beispiele für derartig leichtzersetzliche Körper sind der Jodstickstoff, das Knallsilber, das chlorsaure Kalium, die Schiessbaumwolle etc. anzusehen.

In den meisten Fällen dürfte wohl als Ursache einer derartigen Spaltung die Entwickelung von Wärme, herbeigeführt durch jene mechanischen Mittel, zu betrachten sein.

3. Wärme.

Obschon im Allgemeinen der Satz aufgestellt werden konnte, dass Wärmezufuhr die Affinität erhöht und umgekehrt auch die Affinität als eine der intensivsten Wärmequellen zu betrachten ist, so ist dies doch nur bis zu einem gewissen Grade der Fall. Setzt man die Temperaturerhöhung über eine bestimmte Grenze hinaus fort, so wird dadurch ein Zerfallen der betreffenden zusammengesetzten Körper in einfachere bedingt. Es ist sogar mit Sicherheit anzunehmen, dass durch eine ge-

nügend intensive Hitze alle zusammengesetzten Stoffe einer Zerlegung fähig sind. Die Temperaturgrenze, bis zu welcher einerseits die Wärme die Affinität steigert und über die hinaus sie andererseits die Affinität vermindert oder aufhebt, ist bei den verschiedenen Körpern eine verschiedene. Während das Quecksilber sich bei einer Temperatur, die nahe bei 360° C. liegt, mit dem Sauerstoff zu Quecksilberoxyd vereinigt und dieses bei 400° schon wieder in seine Bestandtheile zerlegt wird, erleidet das Wasser erst bei den intensivsten Hitzegraden eine Spaltung in Wasserstoff und Sauerstoff, die jedoch, sobald die Temperatur etwas erniedrigt wird, sich wieder zu Wassermolecülen vereinigen.

Ein derartiges Zerfallen gasförmiger chemischer Verbindungen durch den Einfluss der Temperaturerhöhung, beruhend auf einem Zerreissen der Molecüle, hat man als Dissociation bezeichnet. Die Temperatur, bei der die Dissociation beginnt, bezeichnet man als die Anfangstemperatur derselben, die, wo die ganze Menge des in Dissociation begriffenen Körpers zerlegt ist, als die Endtemperatur, die dagegen, wo die eine Hälfte aller vorhandenen Molecüle zersetzt, die andere Hälfte noch unverändert ist, als die eigentliche Dissociationstemperatur.

Obschon man im Allgemeinen annimmt und es für die Dissociationserscheinungen als besonders charakteristisch erachtet, dass die Anzahl der auf angegebene Weise zerlegten Molecüle (die Dissociationsgrösse) mit dem Steigen der Temperatur zunimmt, so beobachtet man jedoch bei gewissen, namentlich weniger intensiven Erwärmungen, einen zeitweisen Stillstand, indem die Molecüle, welche an einer Stelle zerlegt werden, an einer anderen eine Neubildung erfahren, ja es sind sogar einige Fälle bekannt, wo mit dem Ueberschreiten einer bestimmten Temperatur sich eine Abnahme der Dissociation bemerkbar macht.

Dieser eigenthümliche Einfluss der Temperaturerhöhung erklärt sich auf eine einfache Weise aus dem Wesen der Wärme, wenn man berücksichtigt, dass durch dieselbe die Molecularzwischenräume vergrössert werden und so die Bewegungsfähigkeit der einzelnen Molecüle vermehrt wird. Ist also mit der Zunahme der Temperatur eine wachsende Bewegung und Rotation der Molecüle verknüpft, so kann es nicht überraschen, wenn bei einer stetigen Steigerung ersterer, für letztere schliesslich ein Stadium einer solchen Lebhaftigkeit eintritt, dass nun auch die chemische Affinität, welche bisher die einzelnen Atome innerhalb des Molecüls zusammenhielt, aufgehoben und so die Bestandtheile des zusammengesetzten Körpers entweder vollständig oder theilweise in Freiheit gesetzt werden. Erniedrigt man dann die Temperatur, vermindert man also die Bewegung der einzelnen Bestandtheile, so gelangt die Affinität wieder zur Geltung, indem die ursprüngliche Verbindung von Neuem gebildet wird.

Erwärmt man ein Stückchen Eis, so erleiden die zwischen den Wassermolecülen befindlichen Räume eine Ausdehnung, die einzelnen Molecüle selbst somit eine grössere Bewegungsfähigkeit, die in dem Flüssigwerden des Eises einerseits und dem Uebergange des flüssigen

Wassers in Dampf andererseits zum Ausdruck kommt. Wird nun die Temperatur noch weiter erhöht, so wird die Bewegung der dampfförmigen Wassermolecüle eine immer lebhaftere, bis sie bei einer Temperatur, die nahe dem Schmelzpunkte des Platins liegt, derartig gesteigert wird, dass die chemische Affinität, welche bisher die Wasserstoff- und Sauerstoffatome zu Wassermolecülen vereinigt hielt, aufgehoben und ein Zerfallen der letzteren (Dissociation) in freie Wasserstoff- und Sauerstoffatome bewirkt wird, die erst bei angemessener Erniedrigung der Temperatur sich von Neuem zu Wasserdampfmolecülen vereinigen.

4. Licht.

Aehnlich wie durch die Einwirkung der Wärme werden auch unter dem Einflusse des Lichtes sowohl Verbindungen gebildet als auch solche zerlegt. Dieselben violetten oder ultravioletten Strahlen, welche einerseits die Affinität erhöhen, heben sie auch andererseits wieder auf.

Namentlich sind es gewisse Metallverbindungen, so die des Silbers, Quecksilbers, Goldes, die durch den Einfluss des Lichtes eine Zersetzung erleiden, welche sich durch eine Schwärzung (Abscheidung feinvertheilten Metalles) des betreffenden Körpers bemerkbar macht.

5. Elektricität.

Wird auch durch die Elektricitätswirkung in einer Reihe von Fällen die Affinität gesteigert, so überwiegt doch im Allgemeinen die Zahl der Fälle, wo die Elektricität die chemische Verwandtschaft aufhebt — Verbindungen in ihre Bestandtheile zerlegt. Derartige Zersetzungen zusammengesetzter Körper durch den elektrischen Strom bezeichnet man als elektrolytische — Elektrolyse. —

Die Contactelektricität (*Galvanismus*), welche besonders derartige Zersetzungen veranlasst, ist sogar als eines der kräftigsten und energischsten Mittel zu betrachten, um zusammengesetzte Stoffe in einfachere zu zerlegen, denn eine Reihe von Körpern, die selbst durch die intensivsten Hitzegrade kaum eine Veränderung erleiden, werden durch Elektrolyse mit Leichtigkeit gespalten. Soll indessen der elektrische Strom derartige Zerlegungen bewirken, so ist es erforderlich, dass die zu zerlegenden Körper im gasförmigen oder flüssigen Zustande, geschmolzen oder in Lösung sich befinden. Tritt dann eine Zersetzung ein, so beobachtet man stets, dass der eine Bestandtheil der Verbindung sich am elektropositiven, der andere am elektronegativen Pole abscheidet. So wird bei der Zerlegung des Wassers der Sauerstoff nur am positiven, der Wasserstoff am negativen, bei der Elektrolyse der Chlormetalle, das Chlor am positiven, das Metall am negativen Pole abgeschieden. Diese Eigenthümlichkeit findet eine Erklärung in der Annahme, dass in den einzelnen Elementen oder Stoffen, die sich zu zusammengesetzten Körpern vereinigen, entweder positive oder negative Elektricität vorhanden ist, die nach der stattgehabten Verbindung durch gegenseitige Ausgleichung anscheinend verschwindet, jedoch durch die Elektrolyse wieder zum Vor-

schein kommt. Da nach dem allgemeinen Elektricitätsgesetze gleichnamige Elektricitäten sich gegenseitig abstossen, ungleichnamige dagegen sich anziehen, so hat man Stoffe, die bei der Elektrolyse sich am positiven Pole abscheiden als elektronegative, die am negativen Pole ausgeschiedenen aber als elektropositive bezeichnet.

Diese Elektricitätsverhältnisse der einfachen Stoffe wurden eine Zeit lang zur Erklärung der chemischen Affinität benutzt, indem man die Grundursache der letzteren in einer einfachen elektrischen Anziehung suchte. Die elektro-chemische Theorie, welche namentlich durch Berzelius ausgebaut und verbreitet wurde, nahm an, dass die Atome der Körper an ihren entgegengesetzten Enden verschiedene Elektricität in ungleicher Intensität besitzen, so dass eine Art derselben stets vorherrschend ist. Hiernach würde ein Körper elektropositiv oder -negativ sein, je nachdem der positive oder negative Pol das Uebergewicht hat, und würden chemische Verbindungen nur durch die gegenseitige Anziehung der ungleichnamigen Elektricitäten oder deren Ausgleich veranlasst.

Trotz dieser anscheinend befriedigenden Erklärung der Affinitätserscheinungen, welche die elektro-chemische Theorie aus dem elektrischen Gegensatze der Bestandtheile ableitete, hat man diese Theorie doch verlassen müssen, da eine Reihe einfacher Thatsachen hiernach nicht nur keine Erklärung finden konnte, sondern sogar im directen Widerspruche damit stand. —

Es mögen hier noch einige Bezeichnungen Erwähnung finden, welche durch Faraday für die elektrolytischen Zersetzungen Eingang gefunden haben. Die zur Zerlegung gelangende Substanz bezeichnete er als Elektrolyt, die Pole als Elektroden, und zwar den positiven als Anode, den negativen als Kathode.

Die bei der Elektrolyse entstehenden Zersetzungsproducte führen die Bezeichnung „Jonen“, von denen wieder die positive Jone „Anion“, die negative „Kation“ genannt wird.

Wenn wir im Vorstehenden die Verhältnisse betrachteten, welche einerseits eine chemische Verbindung einfacher Stoffe veranlassen, andererseits durch Verminderung oder Aufhebung der Affinität Zersetzung derselben herbeiführen, so haben wir zunächst noch einen Blick auf die Erscheinungen zu werfen, welche eintreten beim Zusammenbringen eines einfachen Körpers mit einem zusammengesetzten, oder einer chemischen Verbindung mit einer anderen. Es zeigt sich hierbei zunächst, dass dieselben Einflüsse, welche wir als fördernde oder hemmende der chemischen Affinität bei der Einwirkung einfacher Stoffe auf einander kennen gelernt haben, sich auch in ähnlicher Weise geltend machen, wenn zusammengesetzte Körper mit einander in Reaction treten. Wir beobachten daher auch hier dieselben Erscheinungen, nur naturgemäss in etwas mannigfaltigerer Gestalt. Bringt man einen zusammengesetzten Körper, den wir der Einfachheit wegen aus den Bestandtheilen A und B bestehend

denken wollen, zunächst mit einem einfachen Stoffe C derart in Berührung, dass sie chemisch auf einander einwirken, so kann dies entweder in der Weise geschehen, dass sie sich entweder einfach zu einer Verbindung ABC vereinigen, oder dass A oder B aus der Verbindung AB ausgeschieden, durch C ersetzt und so die Körper BC oder AC gebildet werden:

$$\text{I.}\quad AB + C = ABC,$$

$$\text{II.}\quad \left.\begin{matrix}A\\B\end{matrix}\right\} + C = \left.\begin{matrix}B\\C\end{matrix}\right\} + A,$$

$$\text{III.}\quad \left.\begin{matrix}A\\B\end{matrix}\right\} + C = \left.\begin{matrix}A\\C\end{matrix}\right\} + B.$$

Einige Beispiele mögen diese Erscheinungen noch mehr veranschaulichen. Bringt man unter geeigneten Verhältnissen Kohlenoxydgas (Verbindung des Kohlenstoffs mit Sauerstoff) mit Chlor in Berührung, so findet eine einfache Addition im Sinne der Gleichung I zu Chlorkohlenoxydgas statt.

$$\text{Kohlenoxyd} \left\{\begin{matrix}\text{Kohlenstoff}\\\text{Sauerstoff}\end{matrix}\right\} \begin{matrix}(A)\\(B)\end{matrix} + \text{Chlor } (C) = \text{Chlorkohlenoxyd } (ABC).$$

Wirkt ferner auf Wasser metallisches Natrium ein, so erleidet ersteres eine Zerlegung, indem Wasserstoff entweicht und der Sauerstoff sich mit dem Natrium zu Natriumoxyd vereinigt. (Gleichung II.)

$$\text{Wasser} \left\{\begin{matrix}\text{Wasserstoff}\\\text{Sauerstoff}\end{matrix}\right\} \begin{matrix}(A)\\(B)\end{matrix} + \text{Natrium } (C) =$$

$$\text{Natriumoxyd} \left\{\begin{matrix}\text{Sauerstoff}\\\text{Natrium}\end{matrix}\right\} \begin{matrix}(B)\\(C)\end{matrix} + \text{Wasserstoff } (A).$$

Schliesslich, um auch die dritte Gleichung zu illustriren, mag man sich vergegenwärtigen, dass das Chlorwasser im Lichte eine Zersetzung erleidet und zwar, indem sich das Chlor mit dem Wasserstoff des Wassers zu Chlorwasserstoff vereinigt und so den Sauerstoff in Freiheit setzt.

$$\text{Wasser} \left\{\begin{matrix}\text{Wasserstoff}\\\text{Sauerstoff}\end{matrix}\right\} \begin{matrix}(A)\\(B)\end{matrix} + \text{Chlor } (C) =$$

$$\text{Chlorwasserstoff} \left\{\begin{matrix}\text{Wasserstoff}\\\text{Chlor}\end{matrix}\right\} \begin{matrix}(A)\\(C)\end{matrix} + \text{Sauerstoff } (B)$$

Lässt man in weiterer Linie zwei zusammengesetzte Körper unter den geeigneten Bedingungen auf einander einwirken, vielleicht die Körper AB und CD, so kann auch hier zunächst eine Addition beider zu einer Verbindung ABCD eintreten, oder ein Austausch der Bestandtheile, indem sich Körper von der Zusammensetzung AC und BD oder AD und BC bilden stattfinden:

$$\text{I.}\quad AB + CD = ABCD,$$

$$\text{II.}\quad \left.\begin{matrix}A\\B\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C\\D\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}A\\C\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}B\\D\end{matrix}\right\},$$

$$\text{III.}\quad \left.\begin{matrix}A\\B\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C\\D\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}A\\D\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C\\B\end{matrix}\right\}.$$

Bewahrt man beispielsweise ein Stück Aetzkalk, eine Verbindung des Calciums mit Sauerstoff, in einer kohlensäurehaltigen trockenen Luft auf, so verschwindet allmälig die Kohlensäure, indem sie sich mit den Bestandtheilen des Aetzkalks vereinigt zu kohlensaurem Calcium.

$$\text{Aetzkalk} \left\{\begin{matrix}\text{Calcium}\\\text{Sauerstoff}\end{matrix}\right\} \begin{matrix}(A)\\(B)\end{matrix} + \text{Kohlensäure} \left\{\begin{matrix}\text{Kohlenstoff}\\\text{Sauerstoff}\end{matrix}\right\} \begin{matrix}(C)\\(D)\end{matrix} = \text{kohlens. Calcium } (ABCD).$$

Uebergiesst man dieselbe Verbindung von Calcium und Sauerstoff, den Aetzkalk, mit Salzsäure, der bereits erwähnten Verbindung des Chlors mit Wasserstoff, so löst sich dieselbe darin auf, indem durch Austausch der Einzelbestandtheile eine Verbindung des Calciums mit dem Chlor, das Chlorcalcium, und eine Verbindung des Wasserstoffs mit dem Sauerstoff, das Wasser, entsteht

$$\text{Aetzkalk} \left\{\begin{matrix}\text{Calcium}\\ \text{Sauerstoff}\end{matrix}\right\} \begin{matrix}(A)\\(B)\end{matrix} + \text{Salzsäure} \left\{\begin{matrix}\text{Chlor}\\ \text{Wasserstoff}\end{matrix}\right\} \begin{matrix}(C)\\(D)\end{matrix}$$

$$= \text{Chlorcalcium} \left\{\begin{matrix}\text{Calcium}\\ \text{Chlor}\end{matrix}\right\} \begin{matrix}(A)\\(C)\end{matrix} + \text{Wasser} \left\{\begin{matrix}\text{Wasserstoff}\\ \text{Sauerstoff}\end{matrix}\right\} \begin{matrix}(D)\\(B)\end{matrix}.$$

Eine derartige Zersetzung durch Austausch der Bestandtheile, wie sie je durch die Gleichungen II und III angedeutet wird, bei welcher die einzelnen Stoffe gewissermaassen eine Auswahl unter sich treffen, bezeichnete man früher als Umsetzungen durch *Wahlverwandtschaft* und zwar sprach man von *einfacher Wahlverwandtschaft*, wenn auf einen zusammengesetzten Körper nur ein einfacher einwirkte, dagegen von *doppelter*, wenn zwei zusammengesetzte Stoffe mit einander in Wechselwirkung traten.

Sowohl die Erscheinung der einfachen als die der doppelten Wahlverwandtschaft lässt sich in folgendem Satze zusammenfassen:

Bringt man einen zusammengesetzten Körper mit einem einfachen oder einem anderen zusammengesetzten so in Berührung, dass sie chemisch auf einander einwirken können, so stellt sich das Gleichgewicht der Affinitäten her, falls dasselbe unter den Bestandtheilen der mit einander in Berührung gebrachten Körper nicht schon vorhanden sein sollte.

In vorstehenden Beispielen war bei dem Zusammenbringen von Wasser und Natrium, von Wasser und Chlor, von Aetzkalk und Salzsäure jenes Affinitätsgleichgewicht nicht vorhanden, es fand somit eine Umsetzung und Ausgleichung statt, welche in der Bildung von Natriumoxyd und Wasserstoff, von Chlorwasserstoff und Sauerstoff, von Chlorcalcium und Wasser zum Ausdruck kam.

Auch die Verbindungen, welche nach den als I bezeichneten Gleichungen durch einfache Addition der Bestandtheile der betreffenden Körper bewirkt werden, lassen sich auf dieses Gesetz zurückführen, ebenso wie die Erscheinungen, welche eintreten, wenn man die Zahl der zur Einwirkung kommenden einfachen oder zusammengesetzten Stoffe um das Doppelte oder Dreifache vermehrt.

Es ist selbstredend, dass die Momente, welche wir als die Affinität vermehrend oder vermindernd bei Einwirkung einfacher Stoffe auf einander kennen gelernt haben, auch bei den zusammengesetzten nicht ohne Einfluss sein können. Die Verhältnisse gestalten sich jedoch hier etwas mannigfaltiger, da zu jenen schon früher erörterten, die Affinitätsgrösse beeinflussenden Momenten sich namentlich noch zwei gesellen, welche bei Umsetzungen zwischen einfachen und zusammengesetzten Körpern oder letzteren unter einander, in hohem Maasse zur Wirkung kommen,

es sind dies die Flüchtigkeit und die Schwerlöslichkeit oder die Unlöslichkeit der entstehenden Körper.

Ist nämlich der eine von den beiden Bestandtheilen einer chemischen Verbindung in freiem Zustande flüchtig, so wird bei der Einwirkung eines Elementes oder eines anderen zusammengesetzten Körpers die Affinität dieses flüchtigen Bestandtheiles, namentlich bei höherer Temperatur, leicht überwunden. Bringt man schwefelsaures Kalium bei gewöhnlicher Temperatur mit Kieselsäure in Berührung, so findet keinerlei Einwirkung statt; schmilzt man aber schwefelsaures Kalium mit Kieselsäure zusammen, so wird die Schwefelsäure, trotzdem sie zu den stärksten Säuren gehört und demzufolge eine bei weitem grössere Affinität als die Kieselsäure besitzt, von letzterer ausgetrieben unter Bildung von kieselsaurem Kalium, nur weil die Schwefelsäure in freiem Zustande flüchtig, die Kieselsäure dagegen feuerbeständig ist.

Aehnlich verhält es sich mit der Schwerlöslichkeit und Unlöslichkeit. Werden zwei zusammengesetzte Körper oder ein zusammengesetzter und ein einfacher mit einander in chemische Action gebracht und es kann sich hierbei durch Wechselwirkung ein schwer- oder unlöslicher Körper bilden, so wird derselbe stets gebildet werden, abgesehen von den sonstigen Affinitätsverhältnissen. Werden daher solche Stoffe in Lösung zusammengebracht, so können sie nicht unbeschadet ihrer Zusammensetzung neben einander existiren, sondern es wird stets eine Umsetzung, begleitet von der Ausscheidung des entstehenden schwer löslichen oder unlöslichen Körpers, stattfinden. Ein Beispiel mag diese Verhältnisse noch näher erläutern.

Mischt man eine Auflösung von salpetersaurem Silber (Höllenstein) mit einer solchen von Chlornatrium (Kochsalz), so können diese beiden Stoffe in Lösung nicht neben einander existiren, es wird stets, sobald dieselben zusammengebracht werden, unlösliches Chlorsilber abgeschieden und lösliches salpetersaures Natrium gebildet werden.

Salpetersaures Natrium und Chlorkalium zeigen, wenn sie in Lösung, bei gewöhnlicher Temperatur, in Berührung gebracht werden, keine Einwirkung auf einander; die Affinitäten befinden sich im Gleichgewichte. Wird dagegen die Mischung der beiden Lösungen bis zum Sieden erwärmt, so findet eine Umsetzung statt, indem sich salpetersaures Kalium und Chlornatrium bildet. Diese eigenthümliche Erscheinung beruht nur auf dem Umstande, dass das Chlornatrium bei der Siedehitze in Wasser schwerer löslich ist, als das vorher vorhandene Chlorkalium; es tritt also hier der Fall ein, wo durch Wechselwirkung sich ein schwerer löslicher Körper bilden kann, die Affinität des Chlors zum Kalium daher aufgehoben wird, obschon sie unter gewöhnlichen Bedingungen grösser ist als die zum Natrium.

Schon früher wurde es als ein besonderes Charakteristicum chemischer Verbindungen und als Unterscheidungsmerkmal von mechanischen Gemengen bezeichnet, dass die chemische Vereinigung der Elemente zu

zusammengesetzten Stoffen stets nach festen, unabänderlichen Gewichtsverhältnissen stattfindet. Eine derartige Constanz in den Verhältnissen findet sich jedoch nicht allein bei der Vereinigung von Elementen zu zusammengesetzten Stoffen, sondern es sind auch die Zersetzungen und Umsetzungen an ganz bestimmte, relative Gewichtsverhältnisse gebunden. Zerlegt man beispielsweise den Chlorwasserstoff in seine Bestandtheile, so wird sich stets ergeben, dass in 100 Gew.-Thln. desselben 97,26 Thle. Chlor und 2,74 Thle. Wasserstoff enthalten sind, mithin Chlor und Wasserstoff in dem Verhältnisse von 35,5 : 1 stehen. In analoger Weise ergiebt sich für das rothe Quecksilberoxyd ein Gewichtsverhältniss zwischen Quecksilber und Sauerstoff von 100 : 8, indem 100 Gew.-Thle. desselben sich constant in 92,59 Thle. Quecksilber und 7,41 Thle. Sauerstoff spalten lassen.

Chlorwasserstoff (Salzsäure): 97,26 Thle. Chlor
2,74 „ Wasserstoff
100,00 Thle. Chlorwasserstoff,
Verhältniss: 35,5 : 1.

Quecksilberoxyd: 92,59 Thle. Quecksilber
7,41 „ Sauerstoff
100,00 Thle. Quecksilberoxyd,
Verhältniss: 100 : 8.

Bringt man nun weiter Quecksilberoxyd und Chlorwasserstoff mit einander in Berührung, so treten beide in chemische Wechselwirkung, indem sie sich umsetzen zu Wasser und Quecksilberchlorid. Auch hierbei beobachten wir dieselben constanten Gewichtsverhältnisse, welche wir in dem Chlorwasserstoff zwischen Chlor und Wasserstoff als 35,5 : 1, im Quecksilberoxyd zwischen Quecksilber und Sauerstoff als 100 : 8 ermittelt haben, indem sich stets 35,5 Gew.-Thle. Chlor mit 100 Gew.-Thln. Quecksilber und 8 Gew.-Thle. Sauerstoff mit 1 Gew.-Thl. Wasserstoff verbinden.

Chlorwasserstoff	Chlor	35,5	=	Wasser	Wasserstoff	1
	Wasserstoff	1			Sauerstoff	8
Quecksilberoxyd	Quecksilber	100		Quecksilberchlorid	Quecksilber	100
	Sauerstoff	8			Chlor	35,5

Quecksilber Sauerstoff
100 : 8

Chlor Wasserstoff
35,5 : 1

Quecksilberchlorid
Quecksilber Chlor
100 : 35,5

Wasser
Wasserstoff Sauerstoff
1 : 8.

Diese festen, gewichtlichen Verhältnisse, in welchen sich die Elemente mit einander vereinigen, oder nach denen die Umsetzungen stattfinden, ermittelt man einfach, indem man die Verbindungen in ihre Bestandtheile zerlegt und diese einer genauen Wägung unter-

wirft (quantitative Analyse). Diese Constanz in den Gewichtsverhältnissen bei Bildung und Zerlegung chemischer Verbindungen, welche als die Grundlage der Lehre über die dabei obwaltenden Gesetzmässigkeiten (Stöchiometrie) zu betrachten ist, lässt sich in folgenden zwei Sätzen zusammenfassen:

I. Die Gewichtsverhältnisse, in welchen die Elemente sich zu chemischen Verbindungen vereinigen, sind feste und unabänderliche.

II. Treten zwei oder mehrere zusammengesetzte Körper in chemische Wechselwirkung, so findet die Zersetzung, das heisst der Austausch der einzelnen Bestandtheile, ebenfalls nach festen, unveränderlichen Gewichtsverhältnissen statt und zwar nach denselben, nach welchen die Elemente überhaupt mit einander in Verbindung treten.

Um nun diese Regelmässigkeit in den Verbindungsverhältnissen der einzelnen Elemente unter einander durch Zahlen näher zu präcisiren und anschaulich zu machen, musste nothwendigerweise ein Element als Einheit zu Grunde gelegt und dann die Gewichtsmenge der übrigen, mit welchen dasselbe jeweilig in Verbindung tritt, festgestellt werden.

Als Einheit wählte man das specifisch leichteste Element, den Wasserstoff, und gab ihm bei Aufstellung dieser Verhältnisszahlen den Werth 1. Es ist eine derartige Annahme nur ein Act der Uebereinkunft und Zweckmässigkeit, denn man hätte ja auch jedes andere Element als Einheit hierbei zu Grunde legen können und hat es sogar auch eine Zeit lang gethan, indem man die Elemente in ihren Verbindungsverhältnissen auf den Sauerstoff, welchem man die Zahl 100 gab, bezog.

Geht man von dem Wasserstoff, wie jetzt allgemein üblich, als Einheit aus und ermittelt die Gewichtsmengen der übrigen Elemente, welche sich mit einem Gewichtstheile Wasserstoff verbinden und denselben bei Umsetzungen ersetzen können, so gelangt man zu einer Reihe von Zahlen, welche alle gleichen Wirkungswerth besitzen, somit gleichwerthig oder äquivalent sind und die man daher als Aequivalentzahlen bezeichnet hat.

Man hat so ermittelt, dass sich mit einem Gewichtstheile Wasserstoff verbinden:

Sauerstoff	=	8	Thle.
Schwefel	=	16	„
Chlor	=	35,5	„
Stickstoff	=	4,66	„
Kohlenstoff	=	3	„

etc. etc.

Da indessen eine Reihe von Elementen mit dem Wasserstoff keine Verbindung eingehen, sich jedoch sämmtlich leicht mit dem Chlor vereinigen, so hat man bei diesen einfach die kleinste Gewichts-

menge ermittelt, welche mit 35,5 Thln. Chlor, die andererseits ja wieder einem Gewichtstheile Wasserstoff äquivalent sind, in Wechselwirkung tritt. Selbstredend hätte man auch jedes andere Element, soweit dasselbe nur mit den übrigen charakterisirte Verbindungen eingeht, mit ähnlichem Erfolge hierzu benutzen können.

Auf diese Weise hat man für die sämmtlichen Elemente auf rein gewichtsanalytischem Wege Zahlen ermittelt, die man als Aequivalentgewichte oder Ersatzgewichte bezeichnet hat, da die durch dieselben ausgedrückten relativen Werthe einander gleichwerthig — äquivalent — sind, und bei Umsetzungen sich gegenseitig austauschen, ersetzen, oder sich gewichtlich vertreten können.

Unter Aequivalent- oder Ersatzgewichten versteht man also nur Verhältnisszahlen, welche, unter Zugrundelegung des Wasserstoffs als Einheit, angeben, welche Gewichtsmengen der einzelnen Elemente sich mit einander verbinden, und bei Umsetzungen sich gewichtlich vertreten. (Siehe Tabelle der Aequivalentgewichte.)

Man könnte hierbei die Frage aufwerfen: Verbinden sich die Elemente nur in einem einzigen, durch diese Aequivalentgewichte ausgedrückten Verhältnisse, oder sind sie auch fähig, sich in mehreren Gewichtsverhältnissen zu vereinigen? Ein Blick auf die ausserordentlich grosse Zahl von Verbindungen, welche jene 65 Elemente zu liefern im Stande sind, zeigt schon zur Genüge, dass dies in der That der Fall ist, ja es dürften sogar wohl alle einfachen Stoffe mehr oder minder die Fähigkeit besitzen, sich in mehreren Verhältnissen mit einander zu vereinigen.

Indessen zeigen sich auch hier bestimmte Regelmässigkeiten und Gesetze, indem die Elemente sich nicht nur nach einfachen Aequivalentzahlen vereinigen, sondern auch in Multiplen derselben. Dieses Gesetz, nach seinem Entdecker das Dalton'sche Gesetz der multiplen Proportionen genannt, welches als ein weiterer wichtiger stöchiometrischer Grundsatz zu betrachten ist, lässt sich auch folgendermassen formuliren:

Vereinigen sich zwei Elemente zu einer chemischen Verbindung, so geschieht dies entweder nach den durch die Aequivalentgewichte ausgedrückten Gewichtsmengen oder in Multiplen (Vielfachen) derselben, ausdrückbar in ganzen Zahlen. So liefert der Stickstoff mit dem Sauerstoff fünf verschiedene constante Verbindungen.

Es verbinden sich:

14 (3 × 4,66)	Gewichtstheile	Stickstoff	mit		8	Gewichtstheilen	Sauerstoff
"	"	"	"	"	16 = 2 × 8	"	"
"	"	"	"	"	24 = 3 × 8	"	"
"	"	"	"	"	32 = 4 × 8	"	"
"	"	"	"	"	40 = 5 × 8	"	"

Diese Verbindungen, welche man als Stickstoffmonoxyd, Stickstoffdioxyd, Stickstofftrioxyd, Stickstofftetroxyd, Stickstoffpentoxyd kennt, enthalten alle dasselbe Quantum Stickstoff ($3 \times 4,66 = 14$ Gew.-Thle.), dagegen stehen die Mengen des Sauerstoffs in den einfachen Verhältnissen $1:2:3:4:5$.

Bei der speciellen Betrachtung der Elemente und ihrer Verbindungen werden wir noch häufig Gelegenheit haben, uns von dieser Gesetzmässigkeit weiter zu überzeugen, und zu bestätigen, dass die Vereinigung der einfachen Stoffe in Multiplen stets nach einfachen, ganzen Zahlen und nicht etwa nach Bruchtheilen stattfindet.

Diese Gesetzmässigkeiten, welche wir in vorstehendem Abschnitte bei der Vereinigung zweier oder mehrerer Elemente beobachtet haben, sind jedoch noch einer bedeutenden Erweiterung fähig, wenn wir ausser den rein gewichtlichen Beziehungen, welche uns vorläufig beschäftigten, auch die räumlichen (volumetrischen) mit in Betracht ziehen. Das Studium einer Reihe von Verbindungen lehrt nämlich in überraschender Weise, dass dieselben in Dampfform bei Zerlegung in ihre Bestandtheile (volumetrische Analyse), ebenso wie bei ihrem Wiederaufbau aus den betreffenden gasförmigen Elementen (volumetrische Synthese) Gesetzmässigkeiten, ähnlich den gewichtlichen Beziehungen, zeigen. Einige Beispiele mögen dieselben erläutern.

Unterwirft man ein beliebiges Quantum von concentrirter Salzsäure (Auflösung von Chlorwasserstoff in Wasser) der Elektrolyse, so wird dieselbe in ihre Bestandtheile zerlegt, indem das Chlor am positiven, der Wasserstoff am negativen Pole zur Abscheidung gelangt.

Hat man die beiden sich entwickelnden Gase getrennt von einander aufgefangen, so zeigt es sich weiter, dass die Menge des abgeschiedenen Wasserstoffs mit der des Chlors dem Volum nach übereinstimmt. Es müssen also in dem Chlorwasserstoff die beiden Gase zu gleichen Volumtheilen mit einander vereinigt sein. Bringt man umgekehrt wieder gleiche Volume Chlor und Wasserstoff, beispielsweise je 50 ccm zusammen und bewirkt ihre Vereinigung durch den elektrischen Funken oder das Sonnenlicht, so resultiren 100 ccm Chlorwasserstoff, also genau die Summe der beiden Bestandtheile. Mit anderen Worten 1 Vol. Chlor und 1 Vol. Wasserstoff vereinigen sich zu 2 Vol. Chlorwasserstoff:

1 Vol. Chlor + 1 Vol. Wasserstoff = 2 Vol. Chlorwasserstoff.

Unterwirft man das Wasser in analoger Weise einer elektrolytischen Zersetzung, so wird auch dieses in seine Bestandtheile zerlegt, und zwar steht die Menge des abgeschiedenen Wasserstoffs und Sauerstoffs dem Volum nach genau in dem Verhältniss von $2:1$. Mischt man umgekehrt die beiden Gase in diesem Verhältnisse, also vielleicht 100 ccm Wasserstoff mit 50 ccm Sauerstoff und bewirkt die Verbindung derselben durch den elektrischen Funken, so beträgt das Volum des entstandenen Wasserdampfes genau 100 ccm. Es hat somit eine Volumverminderung (Contraction) stattgefunden, indem die ursprünglich vorhandenen 150 ccm nach vollzogener chemischer Verbindung der Bestandtheile auf 100 ccm sich verminderten.

Zwei Volume Wasserstoff und ein Volum Sauerstoff vereinigen sich somit zu zwei Volumen Wasserdampf:

2 Vol. Wasserstoff + 1 Vol. Sauerstoff = 2 Vol. Wasserdampf.

Um noch ein drittes, von jenen verschiedenes Beispiel anzuführen, mögen noch die volumetrischen Verhältnisse des Ammoniaks hier erörtert werden. Auch dieser Körper kann durch Elektrolyse leicht in seine Bestandtheile, Stickstoff und Wasserstoff, zerlegt werden, deren Mengen dem Volum nach in dem constanten Verhältnisse von 1 : 3 stehen. Wenn es nun auch nicht gelingt, ein Gemenge aus 3 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Stickstoff durch den elektrischen Funken unmittelbar wieder zu Ammoniak zu vereinigen, so ist doch mit Sicherheit anzunehmen, dass sich auch diese Vereinigung, wenn solche möglich wäre, unter Contraction der Bestandtheile auf zwei Volumina vollziehen würde. Als Belag hierfür mag der Umstand dienen, dass durch den elektrischen Funken ein beliebiges Volum, vielleicht 100 ccm Ammoniakgas genau verdoppelt, also jene 100 ccm in 200 ccm verwandelt werden, wenn die Einwirkung auf dasselbe nur genügende Zeit fortgesetzt wird. Da nun jene 200 ccm, hervorgegangen aus dem halben Volum = 100 ccm, aus drei Volumtheilen (150 ccm) Wasserstoff und aus einem Volumtheile (50 ccm) Stickstoff bestehen, so lässt sich auch mit Sicherheit annehmen, dass umgekehrt 3 Vol. Wasserstoff mit 1 Vol. Stickstoff sich wieder zu 2 Vol. Ammoniak vereinigen, also

3 Vol. Wasserstoff + 1 Vol. Stickstoff = 2 Vol. Ammoniak.

Stellen wir diese drei Bespiele nochmals übersichtlich zusammen, so haben wir gefunden, dass

1 Vol. Wasserstoff + 1 Vol. Chlor = 2 Vol. Chlorwasserstoff
2 Vol. Wasserstoff + 1 Vol. Sauerstoff = 2 Vol. Wasserdampf
3 Vol. Wasserstoff + 1 Vol. Stickstoff = 2 Vol. Ammoniakgas

liefern, dass also das Volum der resultirenden Verbindung in Dampfform stets = 2 ist, gleichgültig ob die Summe der einzelnen Bestandtheile dem Volum nach ebenso viel oder mehr beträgt. Diese Regelmässigkeit in volumetrischer Beziehung wird jedoch nicht nur bei Vereinigung des Wasserstoffs mit dem Chlor, dem Sauerstoff und dem Stickstoff beobachtet, sondern sie findet auch bei einer Reihe anderweitiger Verbindungen statt, ja es ist sogar wahrscheinlich, dass alle Elemente, mit wenigen Ausnahmen, in ihren Verbindungen diese volumetrische Regelmässigkeit zeigen würden, wenn uns die Mittel zu Gebote ständen, diese Verbindungen in Dampfform einer Zerlegung zu unterwerfen, oder umgekehrt die Vereinigung der Bestandtheile in Dampfform zu bewirken.

Jedoch nicht allein wegen dieser Gesetzmässigkeiten ist das Studium der volumetrischen Beziehungen der Elemente von grosser Wichtigkeit, sondern auch in Betreff der Ermittelung der hierbei obwaltenden gewichtlichen Verhältnisse. Berücksichtigt man nämlich die Gewichte gleicher Volumina von gasförmigen Körpern, also in unseren Beispielen die des Wasserstoffs, Chlors, Sauerstoffs und Stickstoffs, d. h. mit anderen Worten ihre *specifischen Gewichte*, denn letztere drücken ja, wie früher erörtert, nur die Gewichte gleicher Volumina der verschiedenen, also auch der gasförmigen Körper, bezogen auf eine conventionelle Einheit, aus, so findet man, dass dieselben zu den auf rein gewichtlichem Wege ermittelten Aequivalent- oder Ersatzgewichten in naher Beziehung stehen.

Die specifischen oder Volumgewichte des Wasserstoffs, Sauerstoffs, Chlors, Stickstoffs sind unter Zugrundelegung der Luft als Einheit:

Wasserstoff = 0,0693
Chlor = 2,458
Sauerstoff = 1,108
Stickstoff = 0,969.

Vergleicht man dieselben, so stellt sich heraus, dass sie zu einander in dem Verhältnisse einfacher Zahlen stehen, denn das Chlor ist 35,5 $\left(\frac{2{,}458}{0{,}0693} = 35{,}5\right)$, der Sauerstoff 16 $\left(\frac{1{,}108}{0{,}0693} = 16\right)$, der Stickstoff 14 mal $\left(\frac{0{,}969}{0{,}0693} = 14\right)$ schwerer als Wasserstoff. Es liegt unter diesen Umständen wohl der Gedanke nahe, an Stelle der Luft, welche ja nur als ein Gemenge verschiedener Körper zu betrachten ist, einen einfachen Körper und zwar den specifisch leichtesten, den Wasserstoff, als Einheit für die specifischen Gewichte gasförmiger Körper anzunehmen, also letzterem das specifische Gewicht 1 und damit dem

Chlor = 35,5
Sauerstoff = 16
Stickstoff = 14

zu geben.

Diese zunächst nur für jene vier Elemente ermittelten Zahlen drücken indessen nicht nur ihre specifischen Gewichte aus, sondern sie geben auch gleichzeitig die relativ *kleinsten* Gewichtsmengen an, welche bei Berücksichtigung der volumetrischen Beziehungen gewichtlich in chemische Action treten; denn ist 35,5 das Gewicht eines Volums Chlor und 1 das eines gleichen Volums Wasserstoff, so muss 35,5 + 1 = 36,5 das Gewicht zweier Volumina Chlorwasserstoffgas sein, da ja 1 Vol. Chlor + 1 Vol. Wasserstoff 2 Vol. Chlorwasserstoffgas liefern.

Ist ferner 16 das relative Gewicht eines Volums Sauerstoff und 1 das eines gleichen Volums Wasserstoff, so muss 16 + 2 × 1 = 18 das Gewicht zweier Volumina Wasserdampf sein, da 1 Vol. Sauerstoff + 2 Vol. Wasserstoff 2 Vol. Wasserdampf liefern. Ebenso muss die Zahl 17 das Gewicht zweier Volumina Ammoniak bezeichnen, da 1 Vol. Stickstoff (14 Gewichtstheile) und 3 Vol. Wasserstoff (3 × 1 Gewichtstheil) 2 Vol. Ammoniak liefern. Es zeigen also die durch

Wasserstoff = 1
Chlor = 35,5
Sauerstoff = 16
Stickstoff = 14

ausgedrückten Zahlen auch gleichzeitig die *kleinsten* relativen Gewichtsmengen an, welche von den betreffenden Elementen in Verbindung treten, daher hat man die durch jene Zahlen ausgedrückten Werthe auch als

die Verbindungsgewichte bezeichnet. Man darf jedoch hierbei nie ausser Acht lassen, dass auch diese Zahlen, ebenso wie die auf dem alleinigen Wege der Gewichtsanalyse ermittelten Aequivalent- oder Ersatzgewichte keine absoluten, sondern nur relative, das heisst Verhältnisszahlen sind, bezogen auf eine willkürliche, conventionelle Einheit, das Aequivalentgewicht des Wasserstoffes.

Die kleinste Menge eines Elementes, welche in eine chemische Verbindung eintreten kann, haben wir aber früher als das Atom charakterisirt, es müssen also auch die als Verbindungsgewichte bezeichneten Zahlenwerthe die relativen Gewichte der Atome oder die Atomgewichte ausdrücken.

Wenn wir daher Wasserstoff, Chlor, Sauerstoff und Stickstoff beziehentlich mit den Symbolen H, Cl, O, N bezeichnen, so deuten dieselben auch gleichzeitig die Atomgewichte dieser Elemente an.

Durch Vereinigung von Atomen entstehen aber die Molecüle. Treten nun die durch die relativen Gewichte der Atome, die Atomgewichte, ausgedrückten kleinsten Gewichtsmengen mit einander in chemische Wechselwirkung, so muss die kleinste hierbei entstehende Menge der betreffenden Verbindung also auch den Werth eines Molecüls repräsentiren. Das Gewicht eines derart entstandenen Molecüls, oder das Moleculargewicht, muss so natürlich gleich sein der Summe der relativen Gewichtsmengen der Atome — Atomgewichte —, welche sich an der Bildung des Molecüls betheiligt haben und mithin in demselben enthalten sind.

Verbindet sich also ein Volum Wasserstoff (1 Gew.-Thl.) mit einem Volum Chlor (35,5 Gew.-Thle.) zu zwei Volumen Chlorwasserstoff (35,5 + 1), so muss die Zahl 36,5 den Werth jener zwei Volumina, oder den eines Molecüls Chlorwasserstoff ausdrücken:

$$\begin{array}{ccccc} H & + & Cl & = & HCl \\ 1 & + & 35,5 & = & 36,5. \end{array}$$

Aehnlich verhält es sich bei dem Wasser und dem Ammoniak.

$$\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} \begin{matrix} 1 \\ 1 \end{matrix} + \begin{matrix} O \\ 16 \end{matrix} = \underset{18}{\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O}$$

$$\left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} \begin{matrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{matrix} + \begin{matrix} N \\ 14 \end{matrix} = \underset{17}{\left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N}$$

Die Zahlen 36,5, 18, 17 bezeichnen somit beziehentlich die Werthe eines Molecüls oder dessen Gewicht, das Moleculargewicht.

Während wir also unter Atomgewicht (Verbindungsgewicht) das relative Gewicht eines Atoms, das heisst der kleinsten Menge eines Elementes, welche in chemische Reaction eintritt, verstehen, bezeichnen wir als Moleculargewicht die Summe der relativen Gewichtsmengen von den in dem Molecüle enthaltenen Atomen.

Hat man in dieser Weise das Moleculargewicht einer Verbindung ermittelt, so kann man auch mit Leichtigkeit das specifische Gewicht derselben daraus ableiten, denn drücken die Moleculargewichte den Werth von zwei Volumen der betreffenden Verbindung in Dampfform aus, so muss das specifische Gewicht oder das Gewicht eines Volums derselben, bezogen auf Wasserstoff als Einheit, gleich der Hälfte desselben sein.

Es ergiebt sich so das specifische Gewicht des Chlorwasserstoffdampfes als 18,25, des Wasserdampfes = 9, des Ammoniakgases = 8,5 (H = 1). Es zeichnen sich somit die Symbole HCl, H^2O, NH^3 in ihrer Bedeutung durch eine grosse Vielseitigkeit aus, indem sie andeuten:

1) aus welchen Elementen die betreffende Verbindung besteht,

2) die Verhältnisse, in welchen die Elemente dem Gewichte nach darin vorhanden sind,

3) wie viel Volume eines jeden Elementes an der Bildung der durch jene Zeichen repräsentirten zwei Volume der Verbindung Antheil genommen haben,

4) das Volumgewicht oder specifische Gewicht der Verbindung in Gas- oder Dampfform, bezogen auf Wasserstoff als Einheit.

Es dürfte bei Verfolgung dieser Entwickelungen über Atom- und Moleculargewicht sich wohl einerseits die Frage aufdrängen: Bezeichnen diese Atomgewichte nur den Werth von je einem oder vielleicht von 10, 100, 1000 oder n Atomen? andererseits aber auch die Frage nach der Anzahl der in einem Molecüle vorhandenen Atome überhaupt. Was zunächst die letztere anbetrifft, so sind wir ebenso wenig, wie wir im Stande sind, die absoluten Werthe der Atomgewichte zu ermitteln, sondern uns nur mit relativen, also Verhältnisszahlen, bezogen auf eine bestimmte Einheit, begnügen müssen, ebenso wenig auch in der Lage, die absolute Anzahl der im Molecüle, sei es einer Verbindung oder eines Elements, vorhandenen Atome anzugeben. Wir können also nicht ermitteln, ob in einem Molecüle 10, 20 oder 100 Atome factisch vorhanden sind, ebenso wenig, wie wir angeben können, wie gross das wirkliche Gewicht irgend eines Atomes ist. Wohl sind wir aber im Stande, die Anzahl der im Molecüle enthaltenen Atome, ebenso wie die Gewichte derselben relativ, das heisst durch Verhältnisszahlen, auszudrücken.

Wir haben bereits in Erfahrung gebracht, dass 1 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Chlor sich zu 2 Vol. Chlorwasserstoff verbinden. Nehmen wir nun an, die Zahl der hierbei wirksamen Wasserstoffatome betrage n, so muss naturgemäss die der entsprechenden Chloratome ebenfalls gleich n sein; in dem entstehenden Molecüle Chlorwasserstoff werden sich aber $2n$ Atome finden.

Sind jene n Atome Wasserstoff und Chlor gleichbedeutend mit 1, 10, 100, 1000 etc., so sind jene $2n$ Atome des entstandenen Molecüls gleich 2, 20, 200, 2000 etc. Der Einfachheit wegen, da alle diese Zahlen ja nur Verhältnisszahlen sind, nimmt man an, dass in dem Chlorwasserstoffmolecüle ein Atom Wasserstoff und ein Atom Chlor, also in Summa

zwei Atome vorhanden sind, dass also in der Formel HCl, die Symbole H und Cl je ein Atom bezeichnen.

Dasselbe gilt natürlich auch für alle übrigen Elemente, oder für deren Symbole. Wenn wir daher ermittelt haben, dass 2 Vol. Wasserstoff sich mit 1 Vol. Sauerstoff zu 2 Vol. Wasserdampf vereinigen und wir dies durch die Gleichung

$$H^2 + O = H^2O$$

ausdrücken, so deuten wir hierdurch gleichzeitig an, dass in einem Molecüle Wasser 2 At. Wasserstoff und 1 At. Sauerstoff enthalten, ebenso in einem Molecüle Ammoniak, welchem die Formel NH^3 zukommt, 3 At. Wasserstoff mit 1 At. Stickstoff verbunden sind.

Es drücken also die Formeln HCl, H^2O, NH^3 auch aus:

5) wie viele Atome von den einzelnen Elementen sich relativ bei der Bildung des Molecüls der betreffenden Verbindung betheiligt haben.

Haben wir also eine Formel von der Zusammensetzung H^2SO^4 (Schwefelsäure), so wird hierdurch weiter ausgedrückt, dass in dem Molecüle der Schwefelsäure 2 At. Wasserstoff, 1 At. Schwefel, 4 At. Sauerstoff vorhanden sind, in dem Molecüle des Strychnins: $C^{21}H^{22}N^2O^2$, 21 At. Kohlenstoff, 22 At. Wasserstoff, 2 At. Stickstoff und 2 At. Sauerstoff mit einander verbunden sind.

Wenn wir so in Erfahrung gebracht haben, dass die relative Zahl der in einem zusammengesetzten Körper enthaltenen Atome schon durch die Formel desselben ausgedrückt wird, so bleibt uns nur noch zu erörtern, wie gross die Zahl der Atome innerhalb des Molecüls der einfachen Stoffe, der Elemente ist, denn auch diese müssen als eine Aneinanderlagerung von Atomen angesehen werden. Hierzu ist es jedoch erforderlich, zunächst auf eine weitere Gesetzmässigkeit in den volumetrischen Beziehungen der Molecüle im Allgemeinen hinzuweisen.

Schon bei Besprechung der Natur der Materie wurde angedeutet, dass die Ausdehnung, welche die Körper durch Wärmezufuhr erleiden, auf eine Ausdehnung der zwischen ihren einzelnen Molecülen befindlichen Zwischenräume zurückzuführen sei. Bei festen und flüssigen Körpern scheint dieses Verhalten bei Einwirkung der Wärme nicht an einfache Gesetze gebunden zu sein, wenigstens ist die Ausdehnung, welche dieselben durch Zufuhr gleicher Wärmemengen, unter sonst gleichen Bedingungen, erleiden, bei verschiedenen Körpern auch im hohen Maasse eine verschiedene. Anders verhält es sich, wenn man dieselben in Dampfform überführt. Erhöht oder erniedrigt man die Temperatur gas- oder dampfförmiger Körper, unter sonst gleichen physikalischen Verhältnissen um eine gleiche Anzahl von Graden, so dehnen dieselben sich in ganz gleicher Weise aus, resp. ziehen sich zusammen um dasselbe Volum. So hat man beobachtet, dass jedes Gas bei Erwärmung um 1^0 Cels. sich um $^1/_{273}$ seines Volums ausdehnt und umgekehrt bei Abkühlung um 1^0 sich um dasselbe Volum zusammenzieht, vorausgesetzt, dass der Druck derselbe bleibt. Brächte

man daher 273 ccm eines beliebigen Gases von 0^0 auf eine Temperatur von 1^0, so würde das Volum desselben um 1 ccm zunehmen und 274 ccm betragen. Erwärmen wir es um 20^0 oder 100^0, so dehnt sich das Volum auch um 20 resp. 100 ccm aus zu 293 resp. 373 ccm. Erniedrigen wir die Temperatur derselben 273 ccm von 0^0 auf -1^0 oder -10^0 oder -20^0 C., so bewirken wir hierdurch umgekehrt eine Volumverminderung beziehentlich um 1, 10, 20 ccm, indem das Volum bei -1^0 272 ccm, bei -10^0 263 ccm und bei -20^0 253 ccm beträgt. Den Bruch $^1/_{273} = 0{,}003665$ nennt man den Ausdehnungscoefficienten der Gase. Dieselbe Regelmässigkeit in der Vermehrung oder Verminderung des Volums gasförmiger Körper zeigt sich auch, bei sonst gleicher Temperatur, durch eine Zu- oder Abnahme des auf ihnen lastenden Druckes. Befindet sich daher ein beliebiges Gas unter irgend einem bestimmten Drucke und wird derselbe verdoppelt, so wird das Volum des Gases auf die Hälfte zusammengedrückt, vermindert man denselben dagegen bis zur Hälfte, so dehnt es sich bis zu seinem doppelten Volum aus. Diese Gleichmässigkeit in der Zu- und Abnahme des Volums der gasförmigen Körper ist vollständig unabhängig von der Natur der betreffenden Stoffe, sie findet daher sowohl bei den elementaren Gasen, als auch bei gasförmigen Körpern der complicirtesten Zusammensetzung statt. Eine derartige charakteristische Eigenschaft der Gase führt einerseits unzweifelhaft zu dem Schluss, dass die moleculare Structur derselben eine wesentlich verschiedene von der Molecularstructur der festen und flüssigen Körper sein muss, sie weist aber auch andererseits darauf hin, dass diese Gesetzmässigkeit nur bedingt sein kann durch eine vollständige Gleichheit und Uebereinstimmung aller gasförmigen Stoffe in Betreff dieser Structur oder der Lagerung der Molecüle selbst. Denken wir uns aber den von der Materie ausgefüllten Raum erfüllt von Molecülen, getrennt durch Kraft- oder Wärmesphären, so kann diese gleiche moleculare Structur aller gas- oder dampfförmigen Körper nur dadurch verursacht werden, dass gleiche Volumina der letzteren unter gleichen physikalischen Bedingungen (gleicher Druck, gleiche Temperatur) eine gleiche Anzahl von Molecülen enthalten, oder mit anderen Worten, dass die Molecüle aller Körper in Dampfform denselben Raum einnehmen, die Molecularvolume gleich gross sind. Dieser wichtige Satz wurde zuerst von Amadeo Avogadro ausgesprochen, um einige Jahre später durch Ampère eine weitere Verbreitung zu finden. Derselbe wird daher auch als das Avogadro'sche oder Ampère'sche Gesetz bezeichnet.

Das Molecularvolum einer chemischen Verbindung oder eines Elementes erhält man, wenn man das Moleculargewicht durch das specifische Gewicht jener Körper in Dampfform dividirt. Je nachdem letzteres auf die Luft oder den Wasserstoff als Einheit bezogen wird, erhält man für alle Körper, die ohne Zersetzung sich in Dampfform überführen lassen, die Zahl 28,9 resp. 2. Ist so z. B. das Moleculargewicht des Sauerstoffs = 32, das specifische Gewicht auf Luft bezogen 1,108, so ist

das Molecularvolum $\frac{32}{1,108} = 28,9$. Unter Zugrundelegung des Wasserstoffs als Einheit ist das specifische Gewicht des Sauerstoffs = 16, mithin das Molecularvolum $\frac{32}{16} = 2$. Analog ergiebt sich bei dem Schwefelwasserstoff $\frac{34}{1,177} = 28,9$, $\frac{34}{17} = 2$. Moleculargewicht = 34, specifisches Gewicht = 1,177 (Luft = 1), = 17 (H = 1).

Das Moleculargewicht einer Verbindung oder eines Elementes muss sonach gleich dem Doppelten des specifischen Gewichtes in Dampfform (H = 1), oder dem 28,9fachen desselben (Luft = 1) sein, während sich umgekehrt das specifische Gewicht in Dampfform als die Hälfte des Moleculargewichtes, oder als der 28,9 te Theil desselben ergeben muss, je nachdem man dasselbe auf Wasserstoff oder auf Luft als Einheit bezieht.

Nehmen so nach dem Avogadro'schen Gesetze die Molecüle der verschiedenen Körper in Dampfform einen gleichen Raum ein, so muss selbstredend der von einem Molecüle Wasserstoff erfüllte Raum ebenso gross sein als beispielsweise der eines Molecüls Chlorwasserstoff. Da nun aber in dem Molecüle des Chlorwasserstoffs zwei Atome enthalten sind, nämlich ein Atom Chlor und ein Atom Wasserstoff, wie durch die Formel HCl angedeutet wird, so müssen wir auch das Molecül des Wasserstoffs, da solches den gleichen Raum einnimmt wie das Chlorwasserstoffmolecül und folglich den doppelten Raum des in dem letzteren enthaltenen Wasserstoffatoms, nothwendigerweise als aus zwei Atomen bestehend betrachten. Dasselbe lehrt die Betrachtung der volumetrischen Verhältnisse jeder anderen Verbindung, z. B. des Wassers, des Ammoniaks, um bekannte Beispiele zu wählen. Wir wissen, dass in dem Wasser 2 Vol. Wasserstoff mit 1 Vol. Sauerstoff zu 2 Vol. Wasserdampf vereinigt sind. Enthalten nun gleiche Volumina eine gleiche Anzahl von Molecülen und wir nehmen an, ein Volum Wasserstoff enthalte deren 1000, so müssen

$$\underset{(2\ \text{Volum})}{2000\ \text{Mol. Wasserstoff}} + \underset{(1\ \text{Volum})}{1000\ \text{Mol. Sauerstoff}} = \underset{(2\ \text{Volum})}{2000\ \text{Mol. Wasserdampf}}$$

liefern. Jedes Molecül Wasserdampf besteht aber, wie die Formel H^2O desselben ausdrückt, aus 2 At. Wasserstoff und 1 At. Sauerstoff, mithin enthalten jene 2000 Mol. 4000 At. Wasserstoff und 2000 At. Sauerstoff

$$2000\ \text{Mol. Wasserdampf} = \begin{cases} 4000\ \text{At. Wasserstoff} \\ 2000\ \text{At. Sauerstoff.} \end{cases}$$

Da aber nach der ersten Gleichung 2000 Mol. Wasserdampf durch Vereinigung von 2000 Mol. Wasserstoff und 1000 Mol. Sauerstoff entstehen, so müssen andererseits diese Molecüle 4000, resp. 2000 At. enthalten. Also

2000 Mol. Wasserstoff = 4000 At. Wasserstoff
1000 Mol. Sauerstoff = 2000 At. Sauerstoff

oder

1 Mol. Wasserstoff = 2 Atome
1 Mol. Sauerstoff = 2 Atome.

Eine Ausdehnung dieser Betrachtungen auf die übrigen Elemente lehrt, dass die bei weitem grösste Zahl derselben ebenso wie der Wasserstoff und der Sauerstoff aus zwei Atomen besteht und zwar sind es alle die, deren specifisches Gewicht (Gasvolumgewicht) mit dem Atom- oder Verbindungsgewicht zusammenfällt. Dieselben bezeichnet man daher als zweiatomige Elementmolecüle.

Eine Ausnahme machen der Phosphor und das Arsen, bei welchen, wie wir bei specieller Betrachtung der Methoden zur Bestimmung des Atomgewichts näher erörtern werden, das specifische Gewicht (Gasvolumgewicht) gleich dem doppelten Atomgewicht ist, es muss somit das Molecül dieser Elemente in Vergleich mit den zweiatomigen Elementmolecülen auch die doppelte Anzahl von Atomen, also deren 4, enthalten. Der umgekehrte Fall tritt bei dem Quecksilber, Zink und Cadmium, welche eine weitere Ausnahme von der Zweiatomigkeit der Elementmolecüle bilden, ein; da hier das specifische Gewicht (Gasvolumgewicht) nur gleich dem halben Atom- oder Verbindungsgewichte ist, so kann das Molecül dieser Elemente auch nur die Hälfte der Atome eines zweiatomigen Elementmolecüls, folglich nur ein Atom enthalten. Man würde somit die Molecüle der Elemente ihrer atomistischen Constitution nach als vier-, zwei- und einatomige zu unterscheiden haben. Natürlich sind auch diese Zahlen nur relative, also einfache Verhältnisszahlen. Dasselbe gilt von der Grösse der Molecüle, indem diese ebenfalls nur relativer Natur sein kann. Um indessen auch hierfür einen Anhalt an einer Verhältnisszahl zu gewinnen, hat man das Volum der Molecüle auch auf eine Einheit, nämlich auf das Molecül des Wasserstoffes, bezogen.

Das Molecül des Wasserstoffs besteht, wie in Vorstehendem erörtert, aus zwei Atomen, es muss also naturgemäss der Raum, den jedes Molecül Wasserstoff einnimmt, auch gleich dem Volum jener zwei Atome Wasserstoff sein. Nimmt aber das Molecül des Wasserstoffs den Raum von zwei Atomen Wasserstoff ein, so müssen auch alle übrigen Molecüle, da sie ja nach dem Avogadro'schen Gesetze in Dampfform, unter gleichen physikalischen Verhältnissen, gleichen Raum einnehmen, diesen Raum von zwei Atomen Wasserstoff erfüllen.

Wenn hiernach die Molecüle einfacher wie zusammengesetzter Körper in Dampfform den Raum zweier Atome Wasserstoff einnehmen, also gleich gross sind, so ist natürlich das Gewicht derselben je nach der Natur der betreffenden Stoffe ein verschiedenes. Die Moleculargewichte müssen jedoch einfach in dem Verhältnisse derjenigen Zahlen zu einander stehen, welche das specifische Gewicht der betreffenden Körper in Dampfform, unter Zugrundelegung des Wasserstoffs als Einheit, ausdrücken, da letztere ja nur angeben, wie viel mal ein Körper schwerer ist, als ein gleiches Volum Wasserstoff.

Fassen wir das in Vorstehendem Erörterte nochmals kurz zusammen, so haben wir ermittelt:

1) Die für die Elemente gebräuchlichen Symbole bedeuten je ein Atom.

2) Die Symbole für zusammengesetzte Körper drücken ein Molecül derselben aus.

3) Die Molecüle in Dampfform nehmen bei gleichem Druck und gleicher Temperatur einen gleichen Raum ein, oder gleiche Volumina dampfförmiger Körper enthalten unter gleichen physikalischen Verhältnissen eine gleiche Anzahl von Molecülen.

4) Die Molecüle nehmen in Dampfform den Raum von 2 At. Wasserstoff ein.

5) Die Molecüle der Elemente enthalten 2 Atome, mit Ausnahme von Phosphor und Arsen, welche deren 4, sowie von Quecksilber, Zink und Cadmium, welche deren nur 1 enthalten.

Bestimmung der Atomgewichte.

Die Ermittelung des specifischen Gewichtes der Elemente in Dampfform, unter Zugrundelegung des Wasserstoffs als Einheit, giebt uns ein einfaches Mittel zur Bestimmung der Atomgewichte an die Hand. Es frägt sich nun: Sind wir im Stande, auf diese Weise die Atomgewichte aller Elemente zu bestimmen, oder sind wir genöthigt, unsere Zuflucht auch zu anderen Hülfsmitteln zu nehmen? Schon der Umstand, dass nur eine kleine Anzahl von Elementen bei erreichbaren Temperaturen sich in Dampfform überführen lässt, beschränkt diese Methode ausserordentlich und macht ihre Anwendung in dieser einfachen Gestalt häufig illusorisch. Indessen da, wo sie zur Anwendung gelangen kann, also bei flüchtigen Elementen, gestaltet sie sich in ihrer Ausführung sehr einfach, indem man nur das specifische Gewicht des betreffenden Elementes in Dampfform zu ermitteln und weiter zu beobachten hat, ob die so gefundene Zahl auch wirklich die relativ kleinste Gewichtsmenge ausdrückt, welche in dem Molecüle des Elementes, oder mit anderen Worten, in zwei Volumen einer gasförmigen Verbindung desselben enthalten ist, da ja nach unseren früheren Erörterungen die Molecüle der Verbindungen, unter Annahme des Wasserstoffs als Einheit (1 At. H = 1 Vol.) zwei Volume in Dampfform einnehmen. Hat man beispielsweise für den Schwefel als specifisches Gewicht in Dampfform die Zahl 32 (H = 1) gefunden, so muss diese auch das Atomgewicht desselben ausdrücken, unter der Voraussetzung, dass in zwei Volumen einer gasförmigen Verbindung des Schwefels, vielleicht dem Schwefelwasserstoff, wirklich auch ein Volum oder 32 Gew.-Thle. Schwefel davon enthalten ist. Die Analyse des Schwefelwasserstoffs lehrt nun in der That, dass in 2 Vol. dieses Gases 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Schwefeldampf verbunden sind, dass also 2 Gew.-Thle. Wasserstoff mit 32 Gew.-Thln. Schwefel 34 Gew.-Thle. Schwefelwasserstoff liefern. Die Zahl 32 drückt somit die relativ kleinste Menge aus, welche von dem Schwefel in Verbindung eintritt, sie ist mithin dessen Verbindungs- oder Atomgewicht, da bisher keine andere gasförmige Verbindung bekannt ist, in deren Doppelvolum noch kleinere Gewichtsmengen vorhanden wären.

Wir würden von letzterer Bestimmung absehen und ohne Weiteres das specifische Gewicht in Dampfform mit dem Atomgewichte identificiren können, wenn wir in unseren Formeln davon abstrahirten, dass sie sämmtlich den Raum von 2 At. Wasserstoff repräsentiren und somit die einzelnen Symbole der Ele-

mente als Atomgewichte auch die kleinste Menge bezeichnen müssen, in welche die Elemente in jene 2 Vol. der Verbindung eintreten. Wie nothwendig diese Ermittelungen sind, das zeigt die Betrachtung der volumetrischen Beziehungen einerseits des Phosphors und Arsens, andererseits des Quecksilbers, Zinks und Cadmiums, also derjenigen Elemente, welche wir bereits als Ausnahmen von der allgemeinen Zweiatomigkeit der Molecüle der einfachen Stoffe kennen gelernt haben.

Die Wasserstoffverbindungen des Phosphors und Arsens, der Phosphorwasserstoff und Arsenwasserstoff, zeigen in ihrem chemischen Charakter sowohl, als auch in ihrer gewichtlichen Zusammensetzung eine gewisse Analogie mit der Wasserstoffverbindung des Stickstoffs, dem Ammoniak. Ebenso wie letzterem die Formel NH^3 zuertheilt wird, hat man jenen die Formeln PH^3 und AsH^3 gegeben. Das specifische Gewicht wurde von Phosphor als 62, das des Arsens als 150 ($H = 1$) ermittelt. Man sollte nun vermuthen, dass jene Zahlen, ebenso wie die Zahl 14 (das specifische Gewicht des Stickstoffs) gleichzeitig der Ausdruck für das Atomgewicht dieses Elementes ist, jene auch als die Atomgewichte des Phosphors und Arsens anzusehen seien. Dies ist jedoch, wie das Studium der volumetrischen Beziehungen des Phosphor- und Arsenwasserstoffs lehrt, nicht der Fall, indem die kleinste Menge dieser Elemente, welche in zwei Volumina jener Verbindungen eintritt, nicht 62 resp. 150 Gew.-Thle. sondern nur $\frac{62}{2} = 31$ resp. $\frac{150}{2} = 75$ beträgt. Während in dem Ammoniak

3 Vol. Wasserstoff + 1 Vol. Stickstoff = 2 Vol. Ammoniak

liefern, sind in dem Phosphor und Arsenwasserstoff

3 Vol. Wasserstoff + $\frac{1}{2}$ Vol. Phosphor zu 2 Vol. Phosphorwasserstoff
3 Vol. Wasserstoff + $\frac{1}{2}$ Vol. Arsen zu 2 Vol. Arsenwasserstoff

vereinigt. Es verbinden sich also

3 Gew.-Thle. Wasserstoff + 31 Gew.-Thle. Phosphor zu 34 Gew.-Thln. Phosphorwasserstoff
3 Gew.-Thle. Wasserstoff + 75 Gew.-Thle. Arsen zu 78 Gew.-Thln. Arsenwasserstoff,

und sind somit die Verbindungs- oder Atomgewichte nur halb so gross als das specifische Gewicht, sie betragen also 31 für Phosphor, 75 für Arsen.

Wollten wir nur den Resultaten der volumetrischen Analyse Rechnung tragen und davon abstrahiren, dass die Formeln der Verbindungen das Gewicht von zwei Volumen repräsentiren, so würden wir die Formeln des Phosphor- und Arsenwasserstoffs anstatt PH^3 und AsH^3 auch als PH^6 und AsH^6 schreiben können. Während jedoch erstere Formeln nach Analogie aller übrigen Elemente und Verbindungen ausdrücken, dass 1 At. Phosphor mit 3 At. Wasserstoff zu 2 Vol. Phosphorwasserstoff und 3 At. Wasserstoff mit 1 At. Arsen zu 2 Vol. Arsenwasserstoff vereinigt worden sind, würden letztere der Ausdruck dafür sein, dass 1 Vol.-Gew. (2 At.) Phosphor und 6 At. Wasserstoff zu 4 Vol. Phosphorwasserstoff, und 1 Vol.-Gew. (2 At.) Arsen und 6 At. Wasserstoff zu 4 Vol. Arsenwasserstoff verbunden sind. Um diese Anomalie zu vermeiden, ist das Atomgewicht hier nicht mit dem specifischen Gewichte zu identificiren, sondern nur gleich der Hälfte desselben zu setzen.

Gerade umgekehrt gestalten sich die Verhältnisse bei dem Quecksilber und anscheinend auch bei dem Zink und Cadmium. Das specifische Gewicht des Quecksilberdampfes wurde als 100 ermittelt, wogegen die relativ kleinste Gewichtsmenge Quecksilber, welche in zwei Volumen einer seiner vergasbaren Ver-

bindungen enthalten ist, nicht 100, sondern 200 Gew.-Thle. beträgt. Es ist also hier das Atom- oder Verbindungsgewicht gleich dem doppelten Volum oder specifischen Gewichte zu setzen. Aehnliche Erscheinungen sind auch bei dem Zink und Cadmium beobachtet.

Wie schon erwähnt ist die Zahl der Elemente, welche bei erreichbaren Temperaturen sich vergasen lassen, eine sehr beschränkte, und man hat daher zu folgenden weiteren Methoden der Atomgewichtsbestimmung seine Zuflucht genommen:

1) indem man ermittelte, welche kleinste Gewichtsmenge des nichtflüchtigen Elementes in zwei Volumen einer seiner gasförmigen oder leicht zu verflüchtigenden Verbindungen enthalten ist, und diese dann mit dem Atomgewichte identificirte. So wurden die Atomgewichte des Kohlenstoffs, Siliciums, Wismuths, Eisens etc. bestimmt, indem man beispielsweise ermittelte, dass in 2 Vol. der Wasserstoffverbindung des Kohlenstoffs, dem sogenannten Sumpf- oder Grubengase, 4 Vol. Wasserstoff = 4 Gew.-Thle. und 12 Gew.-Thle. Kohlenstoff enthalten sind. Da auch in anderen flüchtigen Verbindungen des Kohlenstoffs die Zahl 12 stets die relativ kleinste Gewichtsmenge desselben repräsentirt, welche in Verbindung eintritt, so hat man dieselbe als das Atomgewicht des Kohlenstoffes angenommen, und daher seiner eben erwähnten Wasserstoffverbindung, dem Grubengase, die Formel CH^4 gegeben. In analoger Weise fand man das Atomgewicht des Siliciums als 28, das des Wismuths als 208 und das des Eisens als 56. Mit Vorliebe wählte man zu dieser Art der Atomgewichtsbestimmung die Wasserstoffverbindungen, da diese durch Einfachheit in den volumetrischen Beziehungen sich charakterisiren, während man in den Fällen, in welchen Verbindungen mit Wasserstoff nicht bekannt waren, die Verbindungen der sogenannten Haloide, des Chlors, Broms und Jods, welche mit allen Elementen sich mit Leichtigkeit zu grösstentheils unzersetzt flüchtigen Verbindungen vereinigen lassen, der Ermittelung des Atomgewichtes zu Grunde legte.

2) Indessen auch hiervon giebt es Ausnahmen, denn im Laufe der speciellen Betrachtungen werden uns Elemente aufstossen, deren Haloidverbindungen nicht flüchtig sind, ja von denen flüchtige Verbindungen überhaupt bis jetzt nicht bekannt sind. Bei derartigen Elementen hat man wohl den Weg der gewichtlichen Ermittlung der Aequivalent- oder Ersatzgewichte eingeschlagen, indem man bestimmte, wie viel Gewichtstheile des betreffenden Elements im Stande sind, den Wasserstoff oder das Chlor in zwei Volumen Chlorwasserstoff, Wasser oder einer anderen, ihrer volumetrischen Zusammensetzung nach genau bekannten flüchtigen Verbindung, zu ersetzen. Es zeichnet sich jedoch diese Methode durch eine gewisse Unsicherheit aus, indem sie allein, d. h. ohne andere Anhaltspunkte, in vielen Fällen nur einen ungefähren Anhalt liefert.

3) Bringt man dagegen die hierbei erzielten Zahlen in Beziehung zu den Resultaten, welche die Untersuchung der specifischen Wärme der betreffenden Elemente ergiebt, so erlangen sie demungeachtet eine gewisse Wichtigkeit. Bei einem Vergleiche der specifischen Wärme der einzelnen Elemente stellen sich in den Beziehungen zu dem Atomgewichte derselben derartige Gesetz- und Regelmässigkeiten heraus, dass solche als ein äusserst werthvolles Hülfsmittel zur Bestimmung des Atomgewichtes zu betrachten sind.

Erwärmt man gleiche Gewichtsmengen verschiedener Körper um eine gleiche Anzahl von Graden, so ist die hierzu erforderliche relative Wärmemenge eine verschiedene. Reducirt man die durch entsprechende Versuche ermittelten Zahlen auf eine Einheit, so bezeichnet man die relativen Wärmemengen, welche erforderlich sind, um die jener Einheit zu Grunde liegende Gewichtsmenge der Körper von 0 auf 1^0 zu erwärmen, als die specifische Wärme

oder Wärmecapacität der letzteren. Als solche Einheit hat man die Wärmemenge angenommen, welche nothwendig ist, um ein Kilogramm Wasser um einen Grad zu erwärmen. Hat man daher für das Natrium oder das Silber die specifische Wärme = 0,2934 und 0,0570 gefunden, so drücken diese Zahlen nur aus, dass wenn 1 kg Wasser zur Erwärmung von 0 auf 1^0 einer Wärmemenge = 1 bedarf, für ein gleiches Quantum Natrium oder Silber nur eine solche von 0,2934 resp. 0,0570 nothwendig ist. Vergleicht man nun die so für die specifische Wärme gefundenen Werthe mit dem Atomgewichte, so ergiebt sich, dass je grösser das Atomgewicht eines Elementes, um so kleiner die specifische Wärme desselben ist, dass also Atomgewicht und specifische Wärme umgekehrt proportional oder mit anderen Worten das Product aus Atomgewicht und specifischer Wärme, die Atomwärme, eine constante Zahl ist.

Dulong und Petit, welche dieses wichtige Gesetz zuerst erkannten, folgerten hieraus, dass die Atomwärme der verschiedenen Elemente genau dieselbe sei, oder dass die durch die Atomgewichte der Elemente ausgedrückten Gewichtsmengen zu einer gleichen Temperaturerhöhung auch einer gleichen Wärmemenge bedürfen.

Nachstehende Tabelle einiger Elemente nach ihrem Atomgewicht, ihrer specifischen Wärme und der Atomwärme, dem Product aus beiden, mag diese Beziehungen noch näher erläutern.

Elemente	Specifische Wärme	Atomgewicht	Atomwärme
Antimon	0,0508	120	6,10
Arsen	0,0814	75	6,10
Blei	0,0314	207	6,50
Brom	0,0843	80	6,74
Eisen	0,1138	56	6,38
Gold	0,0324	196,7	6,37
Jod	0,0541	127	6,87
Kalium	0,1655	39	6,45
Kupfer	0,0952	63,2	6,02
Magnesium	0,2499	24	6,00
Natrium	0,2934	23	6,74
Phosphor	0,1740	31	5,40
Platin	0,0324	197,4	6,39
Quecksilber	0,0317	200	6,35
Schwefel	0,178	32	5,70
Silber	0,0570	108	6,16
Wismuth	0,0308	208	6,41
Zinn	0,0562	118	6,63
Zink	0,0955	65	6,21

Vorstehende Zahlen lassen ohne Schwierigkeit erkennen, dass die Atomwärme der einzelnen Elemente nur innerhalb enger Grenzen variirt und dass als deren mittlerer Werth ungefähr die Zahl 6,4 zu betrachten ist. Eine scheinbare Ausnahme von dieser Regelmässigkeit machen die drei Elemente Kohlenstoff, Bor, Silicium, bei denen die Atomwärme zwischen 0 und 100^0 beträchtlich niedriger als 6,4 gefunden wurde. Es haben jedoch die Untersuchungen von Weber gezeigt, dass die specifische Wärme dieser drei Elemente oberhalb einer bestimmten Temperatur nahezu constant wird und dann dem Dulong-Petit'schen Gesetze folgt. Die kleinen Schwankungen über und unter diesen mittleren Werth sind nur durch die unumgänglichen Fehlerquellen, mit denen die Methoden der Bestimmung der specifischen Wärme verknüpft sind, bedingt, sie würden verschwinden, wenn es gelänge, die dabei obwaltenden Schwierigkeiten vollkommen hinwegzuräumen.

Die Verwerthung dieser Gesetzmässigkeit zur Bestimmung des Atomgewichtes ist eine einfache, da letzteres gleich dem Quotienten aus Atomwärme (im Mittel 6,4) und der specifischen Wärme sein muss. So ist die Atomwärme des Quecksilbers = 6,35, die specifische Wärme = 0,0317, das Atomgewicht mithin $= \frac{6,35}{0,0317} = 200,3$ also fast genau dieselbe Zahl, welche auf volumetrischem Wege ermittelt wurde. In ebenso einfacher Weise lässt sich feststellen, ob die auf gewichtlichem Wege gefundenen Aequivalentzahlen mit dem Atomgewichte übereinstimmen, oder ob dieses ein Multiplum oder nur einen Theil davon beträgt. Von dem Natrium treten 23, 46, 69 Gew.-Thle. in Verbindung ein, je nachdem es sich mit einem Atom Chlor = 35,5 Gew.-Thln., einem Atom Sauerstoff = 16 Gew.-Thln. oder einem Atom Stickstoff = 14 Gew.-Thln. vereinigt; von dem Silber betragen die entsprechenden Mengen 108, 216, 324. Will man nun ermitteln, welcher jener drei Werthe mit dem Atomgewichte zu identificiren ist, so ist nur erforderlich, das Product aus je einer dieser Zahlen und der specifischen Wärme des betreffenden Elements, mit der mittleren Atomwärme (6,4) zu vergleichen, um dann die Gewichtsmenge, welche so den grössten Annäherungswerth an jene Zahl liefert, als Atomgewicht zu betrachten.

Natrium: Die specifische Wärme wurde gleich 0,2934 ermittelt.

$$23 \times 0,2934 = 6,74$$
$$46 \times 0,2934 = 13,48$$
$$69 \times 0,2934 = 20,22.$$

Die Zahl 23 ist somit als das Atomgewicht des Natriums zu betrachten.

Silber: Die specifische Wärme = 0,0570.

$$108 \times 0,0570 = 6,15$$
$$216 \times 0,0570 = 12,32$$
$$324 \times 0,0570 = 18,48.$$

Auch hier ist also die erste Zahl: 108 als das Atomgewicht des Silbers anzusehen.

4) Weitere Anhaltspunkte zur Bestimmung der Atomgewichte haben auch die Betrachtungen und Vergleichungen analoger chemischer Verbindungen geliefert, sei es in der Art der Zusammensetzung oder der Zersetzungsproducte, sei es in der Krystallform. Besonders ist es das Studium des Isomorphismus, welches werthvolle Aufschlüsse und Bestätigungen in Betreff der Atomgewichte geliefert hat.

Bestimmung des Moleculargewichtes.

Bei Bestimmung der Atomgewichte der Elemente stehen uns nach vorstehenden Erörterungen eine ganze Reihe von Methoden zur Verfügung, von denen wir je nach den Eigenschaften des betreffenden Körpers bald die eine, bald die andere auswählen können. Anders gestalten sich die Verhältnisse bei Ermittlung der Moleculargewichte. Hierzu ist es absolut erforderlich, das specifische Gewicht des betreffenden Elements in Dampfform zu bestimmen.

Der so ermittelte Werth ist dann zur Bestimmung des Moleculargewichts nur zu verdoppeln, da in allen Fällen letzteres gleich dem Doppelten des specifischen Gewichts in Dampfform ist (s. S. 61). Es ist dies eine einfache Consequenz der früher gemachten Annahme, dass die Molecüle in Dampfform den Raum von 2 At. Wasserstoff einnehmen. Legen wir aber so den Wasserstoff als Einheit des Volums zu Grunde, so müssen wir naturgemäss, wenn wir das Gewicht der Molecüle ins Auge fassen, ebenfalls diese Einheit in gewichtlicher Beziehung annehmen. Enthält aber das Wasserstoffmolecül zwei Atome, so muss naturgemäss dessen relatives Gewicht gleich dem doppelten Atomgewichte des Wasserstoffs oder da hier Atom- und specifisches Gewicht zusammenfallen, auch gleich dem zweifachen specifischen Gewichte dieses Elements sein.

Es ist somit allgemein das Moleculargewicht eines Elementes gleich dem Doppelten seines Volum- oder specifischen Gewichtes in Dampfform (H = 1). Was nun das Verhältniss zwischen Molecular- und Atomgewicht anbetrifft, so hängt dies ab von der Atomigkeit des Molecüls der Elemente, d. h. von der Anzahl der im Molecüle enthaltenen Atome. Fällt das specifische oder Volumgewicht mit dem Atomgewichte zusammen, wie bei der Mehrzahl der Elemente, und ist daher das Molecül, nach früheren Erörterungen, zweiatomig, so ist das Moleculargewicht gleich dem doppelten Atomgewichte; ist dagegen das specifische Gewicht doppelt so gross als das Atomgewicht, wie bei dem Phosphor und Arsen, deren Molecül in Folge dessen als vieratomig betrachtet werden muss, so beträgt das Moleculargewicht das Vierfache des Atomgewichts, während schliesslich bei Quecksilber, Zink, Cadmium und wenn vielleicht noch andere in analoger Weise sich verhaltende Elemente ermittelt werden sollten, das Atom- und Moleculargewicht zusammen fällt, da ersteres das Doppelte des specifischen Gewichts beträgt und mithin das Molecül dieser Elemente nur einatomig ist.

Nachstehende Tabelle wird die Beziehungen zwischen Atomgewicht, specifischem oder Volumgewicht und dem Moleculargewichte mehr zur Anschauung bringen:

Namen der Elemente	Specifisches Gewicht (H = 1)	Atomgewicht	Molecular-Gewicht	Atomigkeit
Wasserstoff	1	1	2	2
Chlor	35,5	35,5	71	2
Sauerstoff	16	16	32	2
Stickstoff	14	14	28	2
Phosphor	62	31	124	4
Arsen	150	75	300	4
Quecksilber	100	200	200	1
Zink	32,5	65	65	1
Cadmium	56	112	112	1

Aehnlich verhält es sich mit den Moleculargewichtsbestimmungen von zusammengesetzten Körpern, chemischen Verbindungen. Auch hier ist es erforderlich, das specifische Gewicht des betreffenden Körpers in Dampfform zu bestimmen und den ermittelten Werth sodann einfach zu verdoppeln. Hat man beispielsweise das specifische Gewicht des Chlorwasserstoffs in Dampfform gleich 18,25 gefunden, das heisst ermittelt, dass der Chlorwasserstoff 18,25 mal schwerer als ein gleiches Volum Wasserstoff ist (gleicher Druck, gleiche Temperatur), und ist das Moleculargewicht des Wasserstoffs gleich dem Doppelten des specifischen Gewichtes, so muss naturgemäss das Moleculargewicht des Chlorwasserstoffdampfes auch gleich dem Zweifachen seines Volumgewichts, also $2 \times 18,25$ oder 36,5 sein.

Die Zahl der Elemente und Verbindungen, welche sich unzersetzt in Dampfform verwandeln lassen, also eine directe Bestimmung des Moleculargewichtes zulassen, ist verhältnissmässig eine geringe, es ist daher unsere Kenntniss bezüglich der Moleculargewichte, obschon man bei den chemischen Verbindungen bisweilen Analogien mit anderen in volumetrischer Beziehung genau bekannten Körpern zu Hülfe genommen hat, eine sehr lückenhafte. Nachstehende Tabelle enthält neben einander die Aequivalent-, Atom- und Moleculargewichte der Elemente:

Elemente	Symbol	Aequivalent-gewicht	Atomgewicht	Molecular-gewicht
Aluminium	Al	6,85	27,4	?
Antimon	Sb	40	120	?
Arsen	As	25	75	300
Baryum	Ba	68,5	137	?
Beryllium	Be	4,60	9,2 (13,8)	?
Blei	Pb	103,5	207	?
Bor	B	3,66	11	?
Brom	Br	80	80	160
Cadmium	Cd	56	112	112
Cäsium	Cs	133	133	?
Calcium	Ca	20	40	?
Cer	Ce	46	92 (138)	?
Chlor	Cl	35,5	35,5	71
Chrom	Cr	13,1	52,4	?
Didym	Di	49	98 (147)	?
Eisen	Fe	14	56	?
Erbium	Er	56,3	112,6 (168,9)	?
Fluor	F	19	19	?
Gold	Au	65,6	196,7	?
Indium	In	37,8	113,4	?
Jod	J	127	127	254
Iridium	Ir	49,5	198	?
Kalium	K	39,0	39,0	?
Kobalt	Co	14,75	59	?
Kohlenstoff	C	3	12	?
Kupfer	Cu	31,6	63,2	?
Lanthan	La	46,4	92,8 (139,2)	?
Lithium	Li	7	7	?
Magnesium	Mg	12	24	?
Mangan	Mn	13,75	55	?
Molybdän	Mo	15,96	95,8	?
Natrium	Na	23	23	?
Nickel	Ni	14,75	59	?
Niob	Nb	18,8	94	?
Osmium	Os	49,75	199	?
Palladium	Pd	26,62	106,6	?
Phosphor	P	10,33	31	124

Elemente	Symbol	Aequivalent-gewicht	Atomgewicht	Molecular-gewicht
Platin	Pt	49,35	197,4	?
Quecksilber	Hg	100	200	200
Rhodium	Rh	26,1	104,4	?
Rubidium	Rb	85,4	85,4	?
Ruthenium	Ru	26,1	104,4	?
Sauerstoff	O	8	16	32
Schwefel	S	16	32	64
Selen	Se	39,5	79	158
Silber	Ag	108	108	?
Silicium	Si	7	28	?
Stickstoff	N	4,67	14	28
Strontium	Sr	43,75	87,5	?
Tantal	Ta	36,4	182	?
Tellur	Te	64	128	256
Thallium	Tl	68	204	?
Thorium	Th	57,75	231	?
Titan	Ti	12,5	50	?
Uran	U	40	240	?
Vanadin	V	12,9	51,5	?
Wasserstoff	H	1	1	2
Wismuth	Bi	69,33	208	?
Wolfram	W	30,66	184	?
Yttrium	Y	35,85	61,7 (92,55)	?
Zink	Zn	32,5	65	65
Zinn	Sn	29,5	118	?
Zirkonium	Zr	22,4	89,6	?

Das Atomgewicht des Galliums, Ga, soll 69,8 betragen.

Vorstehende Tabelle zeigt, dass sowohl die Aequivalentgewichte einerseits zu den Atomgewichten, als auch diese andererseits zu den Moleculargewichten in naher Beziehung stehen. Die Beziehungen zwischen Atom- und Moleculargewicht wurden in Vorstehendem näher auseinandergesetzt, die Relationen aber, welche zwischen Aequivalent- und Atomgewicht obwalten, sollen in dem nächsten Abschnitte bei Besprechung der Werthigkeit der einzelnen Elemente eine nähere Erläuterung finden. Wie schon erörtert, repräsentiren die Symbole der einzelnen Elemente je ein Atom derselben, wogegen die Formeln zusammengesetzter Körper je ein Molecül ausdrücken. Treten daher zusammengesetzte Körper in

chemische Wechselwirkung, und wird der dabei stattfindende Process durch die chemische Zeichensprache versinnlicht, so kann dies nur im molecularen Sinne stattfinden. Die betreffenden Formeln sind daher als Molecularformeln zu betrachten. Wirkt z. B. das Kochsalz auf das salpetersaure Silber in Lösung ein, so werden stets je ein Molecül des ersteren mit einem Molecüle des letzteren zur Umsetzung gelangen, und hierdurch wieder je ein Molecül Chlorsilber und salpetersaures Natrium entstehen. Folgende Gleichung, welche dies in Zeichen veranschaulicht, ist somit eine Molecularformel:

$$\underset{\text{Chlornatrium}}{NaCl} + \underset{\text{Salpeters. Silber}}{AgNO^3} = \underset{\text{Chlorsilber}}{AgCl} + \underset{\text{Salpeters. Natrium}}{NaNO^3}$$

Auch bei der Bildung von chemischen Verbindungen aus Elementen, sowie bei Zerlegungen zusammengesetzter Stoffe in einfache treten die Elemente in Wirklichkeit stets in Gestalt von Molecülen auf. Wollen wir im besonderen Hinblick auf diese Thatsache einen derartigen Vorgang veranschaulichen, ihn daher ebenfalls in Gestalt einer Molecularformel ausdrücken, so müssen wir auf die atomistische Structur der Molecüle der Elemente hierbei Rücksicht nehmen, d. h. berücksichtigen, wieviel Atome innerhalb des betreffenden Elementmolecüls enthalten sind. Wollen wir beispielsweise den Vorgang der Bildung des Wassers aus Wasserstoff und Sauerstoff als Molecularformel ausdrücken, so haben wir uns zu vergegenwärtigen einerseits, dass 2 Mol. Wasserstoff und 1 Mol. Sauerstoff 2 Mol. Wasser liefern, andererseits aber auch, dass das Molecül des Wasserstoffs und Sauerstoffs je 2 At. enthält. Eine derartige Gleichung wird somit folgendermassen lauten:

$$(HH) + (HH) + (OO) = 2\ (H^2O) \text{ oder}$$
$$2\ (HH) + (OO) = 2\ (H^2O).$$

Der Vorgang bei der Bildung des Phosphorwasserstoffs zwischen 1 Mol. Phosphor und 6 Mol. Wasserstoff wird sich ausdrücken lassen:

$$(PPPP) + (HH) + (HH) + (HH) + (HH) + (HH) + (HH) = 4\ (PH^3)$$
$$\text{oder } (PPPP) + 6\ (HH) = 4\ (PH^3).$$

Da jedoch die Zahl der Elemente mit bekanntem Moleculargewichte und von bekannter atomistischer Structur der Molecüle verhältnissmässig gering ist, so hat sich für die chemischen Vorgänge zwischen einfachen Stoffen noch eine andere Schreibweise geltend gemacht, welche nur die relativ kleinsten, in chemische Action tretenden Gewichtsmengen derselben berücksichtigt, also die Atome, und man hat daher solche Formeln zum Unterschiede von denen, welche das Molecül ins Auge fassen, als atomistische bezeichnet. Die Gleichung für die Bildung des Wassers und des Phosphorwasserstoffs werden daher im atomistischen Sinne lauten:

$$2\ H + O = H^2O$$
$$3\ H + P = PH^3$$

oder in Worten: 2 At. Wasserstoff und 1 At. Sauerstoff verbinden sich zu 1 Mol. Wasser, und 1 At. Phosphor und 3 At. Wasserstoff liefern 1 Mol. Phosphorwasserstoff.

In diesem Lehrbuche werden wir uns für die Elemente und ihre Verbindungen und Umsetzungen nur dieser atomistischen Gleichungen bedienen, wogegen die Zeichensprache für zusammengesetzte Körper und ihre Zersetzungen, da erstere ja stets ein Molecül repräsentiren, naturgemäss eine moleculare sein muss.

Drücken die Formeln nur einfach die Zusammensetzung einer Verbindung aus, ohne auf die Gruppirung der Atome innerhalb der Molecüle derselben Rücksicht zu nehmen, so bezeichnet man dieselben als empirische. Sollen die Formeln dagegen auch gleichzeitig ein Bild geben von der Lagerung der Atome zu einander innerhalb der Molecüle der Verbindung, so werden dieselben Constitutionsformeln genannt. So drückt die empirische Formel der Phosphorsäure, H^3PO^4, nur aus, dass in dem Molecüle derselben drei Atome Wasserstoff, ein Atom Phosphor und vier Atome Sauerstoff enthalten sind, wogegen die entsprechende Constitutionsformel $O = P\begin{cases} O - H \\ O - H \\ O - H \end{cases}$, in welcher die zwischen den einzelnen Atomen obwaltenden Bindekräfte oder Valenzen (s. S. 75) durch Striche ausgedrückt sind, gleichzeitig zeigt, dass die Sauerstoffatome direct mit dem Phosphor verbunden sind, die Wasserstoffatome aber indirect, d. h. durch Vermittlung von Sauerstoffatomen.

Soll aus den durch die Analyse ermittelten, in Gewichtsprocenten ausgedrückten Zahlen die Formel der analysirten Verbindung abgeleitet werden, so dividirt man die Procentzahlen durch die betreffenden Atomgewichte und vergleicht die so resultirenden Quotienten mit einander, wodurch sich alsdann das Verhältniss ergiebt, in welchem die verschiedenen Elemente oder die aus denselben gebildeten Atomgruppen in der fraglichen Verbindung enthalten sind. Es seien z. B. bei der Analyse des kohlensauren Kaliums gefunden:

	Procente	Atomgew.	Quotient	Verhältnisszahl.
Kohlensäureanhydrid, CO^2 .	31,83	44	0,723	1
Kaliumoxyd, K^2O	68,17	94	0,723	1

Das Verhältniss zwischen K^2O und CO^2 ist also 1 : 1, mithin die einfachste Formel des kohlensauren Kaliums $K^2O\,CO^2$ oder K^2CO^3.

Die Analyse des Quecksilberchlorids ergiebt:

	Procente	Atomgew.	Quotient	Verhältnisszahl.
Quecksilber, Hg	73,80	200	0,369	1
Chlor, Cl	27,20	35,5	0,738	2

Die einfachste Formel des Quecksilberchlorids ist somit $HgCl^2$. Ob nun aber jene Formeln in der That die Zusammensetzung jener Verbindungen ausdrücken oder ob sie zu verdoppeln oder gar zu verdreifachen sind, darüber giebt die Analyse selbst keinen Aufschluss. Hierzu ist es erforderlich, durch Bestimmung

des specifischen Gewichtes in Dampfform — Dampfdichte — und Multiplication desselben mit 2 oder mit 28,9, je nachdem es auf Wasserstoff oder auf Luft als Einheit bezogen ist (S. 61 und 69), das Moleculargewicht der Verbindung zu ermitteln und mit diesem dasjenige Moleculargewicht zu vergleichen, welches sich aus der durch die Analyse gefundenen Formel berechnet. Für das kohlensaure Kalium ist eine derartige Bestimmung wegen der Nichtflüchtigkeit desselben unausführbar. Für Quecksilberchlorid dagegen ergiebt sich das specifische Gewicht des Dampfes als 135,5 (Wasserstoff = 1) oder 9,626 (Luft = 1), es beträgt das Moleculargewicht also

$$2 \times 135{,}5 = 271, \text{ oder}$$
$$28{,}9 \times 9{,}626 = 271.$$

Der Formel $Hg\,Cl^2$ entspricht aber ein Moleculargewicht von 271:

$$\begin{array}{rcr} Hg & = & 200 \\ Cl^2 & = & 71 \\ \hline & & 271 \end{array}$$

es muss also diese der einfachste Ausdruck für das Molecül des Quecksilberchlorids sein.

Werthigkeit der Elemente.

Bei der Betrachtung schon der Verbindungen, welche der Wasserstoff mit dem Chlor, dem Sauerstoff, dem Stickstoff und dem Kohlenstoff eingeht, muss es auffallen, wie verschiedene Zahlen von Wasserstoffatomen die Atome dieser Elemente zu binden im Stande sind. Während aus der Formel der Salzsäure, HCl, hervorgeht, dass das Chloratom nur ein Atom Wasserstoff zu binden vermag, zeigen die Formeln des Wassers, H^2O, des Ammoniaks, NH^3, des Grubengases, CH^4, dass der Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenstoff bezüglich zwei, drei, vier Atome des Wasserstoffs fixiren kann. Eine solche Verschiedenheit in der Bindekraft der Atome tritt nicht nur bei diesen vier Elementen auf, sondern sie zeigt sich auch bei den übrigen einfachen Stoffen. Auch hier finden wir Elemente, welche je 1, 2, 3, 4 At. Wasserstoff oder 1, 2, 3, 4 ja 5 und 6 At. Chlor binden können. Es liegt daher wohl der Gedanke nahe, dass die Atome der verschiedenen Elemente auch eine verschieden grosse Bindekraft, Anziehungskraft, besitzen.

Um die verschiedene Grösse dieser Bindekraft, welche die Atome der Elemente in der Vereinigung mit anderen Elementatomen zeigen, zu bemessen und unter einander zu vergleichen, war es erforderlich, auch hier eine Einheit anzunehmen. Dazu eignet sich kein Element besser, als der Wasserstoff, denn gerade dieser Körper zeichnet sich unter allen einfachen Stoffen durch seine normale Natur sowie durch die Einfachheit und den bei gewöhnlicher Temperatur gasförmigen Zustand seiner Verbindungen aus, er ist daher mehr als andere Elemente geeignet, die Bindekraft von Elementen festzustellen und zu bemessen. Die Zahl der Wasserstoffatome, welche das Atom eines Elementes bei der Bildung des Molecüls seiner Wasserstoffverbindung zu binden im Stande ist, bietet einen Maassstab für die Grösse der Bindekraft, oder wie man sich auch

ausdrückt für die Werthigkeit, Atomigkeit, Sättigungscapacität oder Affinivalenz dieses Elementes. Je nachdem somit ein Elementatom im Stande ist, 1, 2, 3 oder 4 At. Wasserstoff zu einem Molecül einer Wasserstoffverbindung zu fixiren, bezeichnet man dasselbe als ein ein-, zwei-, drei- oder vierwerthiges oder atomiges (nicht zu verwechseln mit der im Früheren (S. 68) erklärten Atomigkeit, der atomistischen Structur der Elementmolecüle). Auch pflegt man wohl diese verschiedene Bindekraft so auszudrücken, dass man sagt, ein Elementatom besitzt 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 Affinitätseinheiten, wobei je als Maass für die Bestimmung des chemischen Werthes (Werthigkeit) der des Wasserstoffatoms = 1 dient.

Da wo der Wasserstoff in Ermangelung von Verbindungen nicht als Maassstab dienen konnte, hat man das dem Wasserstoff gleichwerthige Chlor, welches mit allen Elementen Verbindungen eingeht, oder ein anderes seiner Werthigkeit nach genau bekanntes Element als solchen verwendet.

Während so ein einwerthiges Element nur ein Atom eines anderen einwerthigen Körpers bindet, kann ein zweiwerthiges Element sowohl zwei einwerthige, als auch ein zweiwerthiges Atom, ein dreiwerthiges Element drei einwerthige, oder ein zweiwerthiges und ein einwerthiges oder schliesslich auch ein anderes dreiwerthiges Element fixiren. Bei vier-, fünf- und sechswerthigen Elementen muss naturgemäss die Mannigfaltigkeit in dieser Beziehung eine noch viel grössere sein.

Um die Werthigkeit der Elementatome zu veranschaulichen, pflegt man die Valenz derselben entweder in römischen Ziffern oder in Verticalstrichen gleichsam als Exponent über die chemischen Zeichen oder an die rechte Seite derselben zu schreiben:

$$Cl^{I} \text{ oder } \overset{|}{Cl},\ O^{II} \text{ oder } \overset{||}{O},\ N^{III} \text{ oder } \overset{|||}{N},\ C^{IV} \text{ oder } \overset{||||}{C} \text{ etc.}$$

Bei Aufstellung von Structurformel drückt man die zwischen den einzelnen Atomen obwaltenden Bindekräfte oder Valenzen durch Bindestriche aus.

Einige Beispiele mögen dies näher erläutern.

Einwerthige Elemente.

H — H	Cl — Cl	Na — Na	Ag — Ag
Wasserstoffmolecül	Chlormolecül	Natriummolecül	Silbermolecül

H — Cl	Na — Cl	Ag — Cl
Salzsäure	Chlornatrium	Chlorsilber

Zweiwerthige Elemente.

O = O	H>O (H—O—H)	Cu = O
Sauerstoffmolecül	Wasser	Kupferoxyd

Dreiwerthige Elemente.

$$B\begin{matrix}/Cl\\ -Cl\\ \backslash Cl\end{matrix} \qquad \begin{matrix}B\!=\!O\\ \backslash\\ O\\ /\\ B\!=\!O\end{matrix} \qquad B \equiv N$$

Chlorbor — Borsäureanhydrid — Borstickstoff

Vierwerthige Elemente.

$$C\begin{matrix}/H\\ /H\\ \backslash H\\ \backslash H\end{matrix} \qquad C\begin{matrix}/\!/O\\ \backslash\!\backslash O\end{matrix} \qquad C\begin{matrix}\equiv N\\ \backslash H\end{matrix}$$

Sumpfgas — Kohlensäureanhydrid — Blausäure

Die Zahl der Verbindungen, welche die Elemente nach den Gesetzen der Werthigkeit eingehen können, wird noch beträchtlich vermehrt durch die Fähigkeit der Atome mehrwerthiger Elemente, sich bei Eingehung einer Verbindung ketten- oder reihenförmig aneinander zu lagern, indem sie einen Theil ihrer Affinitätseinheiten zu gegenseitiger Sättigung und Bindung verbrauchen und nur die dann noch übrig bleibenden Valenzen zur Sättigung von Atomen anderer Elemente verwenden. Diese so durch Atomverkettung entstehenden Verbindungsmolecüle müssen natürlich in Vergleich zu den Molecülen, welche durch einfache Sättigung der Valenzen gebildet werden, eine complicirtere Gestalt besitzen, z. B. Chlorsäure

$$HClO^3 = Cl - O - O - O - H,$$

Schwefelsäureanhydrid,

$$SO^3 = \begin{matrix}O - S - O\\ \backslash\ O\ /\end{matrix}$$

Eisenchlorid,

$$Fe^2Cl^6 = \begin{matrix}Cl\backslash\\ Cl-\\ Cl/\end{matrix}Fe - Fe\begin{matrix}/Cl\\ -Cl\\ \backslash Cl\end{matrix}$$

Diese Erscheinung der Atomverkettung tritt namentlich bei den Verbindungen des Kohlenstoffs und Siliciums in ausgeprägter Weise auf.

Das Studium der Werthigkeit oder der atombindenden Kraft der verschiedenen Elemente ist für das Verständniss und die Interpretation der chemischen Verbindungen sowohl mit Rücksicht auf ihre Bildung aus den Elementen wie auf ihre späteren Umsetzungen von ausserordentlicher Wichtigkeit, denn auch bei letzteren beobachtet man, dass die einzelnen Elemente sich entsprechend ihrer Werthigkeit ersetzen oder vertreten, dass also ein einwerthiges Elementatom nur immer durch ein ein-

werthiges ersetzt wird, dass dagegen die mehrwerthigen, wie durch einige der vorstehenden Beispiele angedeutet ist, mehrere ein-, zwei- oder mehrwerthige Elemente, je nach ihrer Affinitätsgrösse, vertreten können. Berücksichtigt man bei diesen gegenseitigen Vertretungen oder diesem Austausche der Elementatome auch die relativen Gewichtsmengen, welche hierbei zur Wirkung kommen, so gelangt man zu Zahlen, welche wir schon früher als die Aequivalent- oder Ersatzgewichte kennen gelernt haben, da letztere ja nur unter Zugrundelegung des Wasserstoffs als Einheit ausdrücken, welche Gewichtsmengen der einzelnen Elementatome sich mit einander verbinden, oder bei Umsetzungen sich vertreten. Die Aequivalentgewichte müssen somit in naher Beziehung einestheils zu der Werthigkeit der Atome, andererseits aber auch zu deren relativem Gewichte, dem Atomgewichte, stehen.

An den Beispielen der Wasserstoffverbindungen des Chlors, des Sauerstoffs, des Stickstoffs und Kohlenstoffs werden auch diese Beziehungen sich leicht veranschaulichen lassen.

Die Formel HCl drückt aus, dass sich 1 At. Wasserstoff (1 Gew.-Thl.) mit 1 At. Chlor (35,5 Gew.-Thln.) vereinigt, das Aequivalentgewicht des Chlors ist somit $= 35,5$.

In dem Wasser (H^2O) sind 2 At. Wasserstoff (2×1 Gew.-Thl.) mit 1 At. Sauerstoff (16 Gew.-Thln.) verbunden, das Aequivalentgewicht des Sauerstoffs ist somit $= \frac{16}{2} = 8$, denn 8 Gew.-Thle. binden 1 Gew.-Thl. Wasserstoff.

In dem Ammoniak (NH^3) sind 3 At. Wasserstoff (3×1 Gew.-Thl.) mit 1 At. Stickstoff (14 Gew.-Thln.) vereinigt, $\frac{14}{3} = 4,66$ Gew.-Thle. Stickstoff sind also äquivalent 1 Gew.-Thl. Wasserstoff, oder das Aequivalentgewicht des Stickstoffs ist 4,66.

Schliesslich in dem Sumpfgas (CH^4) sind 4 At. Wasserstoff (4×1 Gew.-Thl.) mit 1 At. Kohlenstoff (12 Gew.-Thln.) verbunden, $\frac{12}{4} = 3$ Gew.-Thle. Kohlenstoff verbinden sich also mit 1 Gew.-Thl. Wasserstoff, das heisst das Aequivalentgewicht des Kohlenstoffs ist $= 3$.

Bei dem Chlor ist somit das Aequivalentgewicht gleich dem Atomgewichte, $= \frac{35}{1}$, bei dem Sauerstoff gleich der Hälfte, $= \frac{16}{2}$, bei dem Stickstoff gleich dem Drittel, $= \frac{14}{3}$ und bei dem Kohlenstoff gleich dem Viertel des Atomgewichts, $= \frac{12}{4}$. Die Zahlen 1, 2, 3, 4, welche in diesen Quotienten als Nenner figuriren, sind aber weiter nichts als die Werthigkeitscoefficienten der betreffenden Elemente. Wir gelangen also zu dem Aequivalentgewichte eines Elementes, wenn wir dessen Atomgewicht

durch den Werthigkeitscoefficienten desselben dividiren. Es ist selbstredend, dass das, was wir beispielsweise an jenen vier Elementen anschaulich gemacht haben, ebenso auch für alle übrigen Geltung hat, und dass dieses Verhältniss zwischen Atom- und Aequivalentgewicht nicht nur in den Wasserstoffverbindungen, sondern in jeder beliebigen Verbindung, wenn auch in weniger einfacher Gestalt, zum Ausdruck kommt. Obschon es so den Anschein hat, als wären die Aequivalentgewichte durch das bemerkte Verhältniss zu dem Atomgewichte als Zahlenwerthe genau präcisirt, so ist dies doch nicht bei allen Elementen der Fall, da der Werthigkeitscoefficient einzelner Elemente unter verschiedenen Verhältnissen anscheinend ein verschiedener, also ein schwankender ist. Die Frage, ob die Werthigkeit oder die atombindende Kraft der Elemente überhaupt eine constante und unveränderliche, oder ob sie auch durch äussere Umstände beeinflusst sei, ist zwar noch nicht mit Sicherheit entschieden, doch lehrt die Erfahrung, dass die verschiedene Werthigkeit oder Affinitätsgrösse verschiedener Elemente zwar hauptsächlich durch ihre stoffliche Natur bedingt und hierdurch zu einer constanten gemacht wird, dass aber andererseits noch äussere Einflüsse hierbei mitwirken, welche die Werthigkeit verändern können und solche daher zu einer schwankenden Grösse machen. Wir dürfen daher mit Sicherheit nur da Aequivalentzahlen aufstellen, wo wir uns über die Werthigkeit vollständig im Klaren befinden. Der frühere, nach jetziger Anschauungsweise veraltete Begriff des Aequivalentgewichtes nahm allerdings, indem er nur ermittelte, welche Gewichtsmengen der einzelnen Elemente sich mit einander verbinden, und diese dann als äquivalent bezeichnete, auf die Valenz keine Rücksicht. Die modernen Aequivalentzahlen, welche man in Relation mit der Werthigkeit der Elementatome gebracht hat, sind dagegen diejenigen relativen Gewichtsmengen der Elemente, welche sich vermöge ihrer gleichen Bindekraft gegenseitig binden und vertreten. Während man so früher einfach aus den gewichtlichen Resultaten der Analyse mehrerer beliebiger Verbindungen eines Elementes die kleinste Quantität desselben ermittelte, welche hierbei in Verbindung eintritt, und diese dann als Aequivalentzahl annahm, ist jetzt noch die Kenntniss der Werthigkeit ein unbedingtes Erforderniss.

Obschon man auch früher die Aequivalentzahlen auf die Einheit des Wasserstoffs bezog, so liess man doch die jetzige wesentliche Bedingung derselben unberücksichtigt, dass diese Einheit, dieses eine Atom oder dieser eine Gewichtstheil Wasserstoff gleichzeitig eine Affinitätseinheit repräsentirt, dass also die demselben gleichwerthige, äquivalente Menge eines anderen Elements ebenfalls eine Affinitätseinheit ausdrücken muss. So bezeichnete man ehemals das Aequivalentgewicht des Stickstoffs als 14, da derselbe in dieser Menge bei den Verbindungen und Umsetzungen stets auftritt, man liess aber ausser Acht, dass nicht jene 14 Gew.-Thle. Stickstoff, die ja drei Affinitätseinheiten repräsentiren, mit 1 Gew.-Thl. Wasserstoff, der nur eine repräsentirt, gleichwerthig sein können, sondern

dass, wie ja deutlich aus der Formel des Ammoniaks, NH^3 hervorgeht, nur der dritte Theil von 14, also 4,66 Gew.-Thle. Stickstoff, wirklich 1 Gew.-Thl. Wasserstoff äquivalent sind.

Ein weiterer Umstand, welcher die Bestimmung der Werthigkeit der Elemente erschwert, ist der, dass die atombindenden Kräfte derselben häufig in den Verbindungen nicht alle zur Geltung, zum gegenseitigen Ausgleiche kommen, sondern dass im Gegentheil in nicht seltenen Fällen eine Anzahl der vorhandenen Affinitätseinheiten unbefriedigt bleiben. Verbindungen der letzteren Art bezeichnet man als ungesättigte, im Gegensatz zu den gesättigten, in welchen sich sämmtliche atombindenden Kräfte ausgeglichen haben, also alle Affinitätseinheiten befriedigt sind. So fungiren einzelne der vierwerthigen Elemente bisweilen nur als zweiwerthige, ebenso kommen bei den fünfwerthigen häufig zwei Valenzen nicht zur Geltung, so dass sie nur als dreiwerthig erscheinen.

Beispielsweise sind in dem Kohlensäureanhydrid, CO^2, die vier Affinitätseinheiten des vierwerthigen Kohlenstoffs durch die vier Affinitätseinheiten zweier zweiwerthigen Sauerstoffatome gesättigt, während in dem Kohlenoxyd, CO, nur zwei Affinitätseinheiten durch ein Atom Sauerstoff gebunden, die übrigen beiden dagegen unbefriedigt sind. Das Kohlensäureanhydrid ist daher als eine gesättigte Verbindung, das Kohlenoxyd als eine ungesättigte zu betrachten:

Kohlensäureanhydrid	Kohlenoxyd
$C\genfrac{}{}{0pt}{}{=\!=O}{=\!=O}$	$\underset{\Vert}{C}=\!=O$

Auch die Molecüle von Verbindungen, deren Affinitätseinheiten vollständig gesättigt sind, können sich noch mit einander zu sogenannten Molecularverbindungen vereinigen. Als die Ursache dieser Vereinigung ist die Anziehung zu bezeichnen, welche die zu Molecülen vereinigten Atome noch über die Grenze dieser Molecüle hinaus auszuüben im Stande sind. Zu diesen Molecularverbindungen zählen die sogenannten Doppelsalze, z. B. $2KCl + PtCl^4$, Kaliumplatinchlorid, $2HF + SiF^4$, Kieselfluorwasserstoff etc., sowie ferner die Verbindungen mit Krystallwasser.

Nachstehende Zusammenstellung enthält die Elemente nach ihrer Werthigkeit geordnet:

Einwerthige Elemente.

Wasserstoff . . . . . H
Chlor Cl
Brom . . . . Br
Jod . . . . J
Fluor . . . . F
Kalium . . . . K
Natrium . . . . . . Na
Lithium Li
Cäsium . . . . Cs
Rubidium . . . . . . Rb
Silber . . . . Ag

Zweiwerthige Elemente.

Sauerstoff . . . . . . O
Schwefel . . . . . . S
Selen . . . . Se
Tellur . . . . Te
Calcium . . . . . . Ca
Baryum . . . . Ba
Strontium . . . . . Sr
Blei . . . . Pb
Magnesium . . . . . Mg
Zink . . . . Zn
Cadmium . . . . . . Cd
Beryllium . . . . . . Be
Cerium . . . . Ce
Lanthan . . . . . . La
Didym . . . . Di

Yttrium	Y
Erbium	Er
Kupfer	Cu
Quecksilber	Hg

Dreiwerthige Elemente.

Bor	B
Wismuth	Bi
Gold	Au
Thallium	Tl
Indium	In

Drei- und fünfwerthige Elemente.

Stickstoff	N
Phosphor	P
Arsen	As
Antimon	Sb
Tantal	Ta
Niob	Nb
Vanadin	Vd

Vierwerthige Elemente.

Kohlenstoff	C
Silicium	Si
Zinn	Sn
Titan	Ti
Zirkonium	Zr
Thorium	Th
Aluminium	Al
Eisen	Fe
Chrom	Cr
Mangan	Mn
Cobalt	Co
Nickel	Ni
Platin	Pt
Palladium	Pd
Iridium	Ir
Osmium	Os
Rhodium	Rh
Ruthenium	Ru

Sechswerthige Elemente.

Wolfram	W
Molybdän	Mo
Uran	Ur

Eintheilung und Nomenclatur der Elemente und der chemischen Verbindungen.

Die Eintheilung und Gruppirung der verschiedenen Elemente hat im Laufe der Zeit eine mehrfache Aenderung erfahren, je nachdem die Gesichtspunkte und die Merkmale, von denen man hierbei ausging, wechselten. Alle diese Systeme leiden jedoch an dem gemeinsamen Fehler, dass sie der streng wissenschaftlichen, durch scharf markirte Kennzeichen charakterisirten Eintheilung entbehren. Die mannigfachen Uebergänge und Anknüpfungspunkte, welche zwischen den zu anscheinend verschiedenen Elementgruppen gehörigen Körpern vorhanden sind, haben vorläufig eine derartige scharfe Trennung unmöglich gemacht. Die naturgemässeste Eintheilung dürfte vielleicht unter Zugrundelegung der Werthigkeit der Elemente sich ermöglichen, jedoch auch hier stellt sich in den dabei hervortretenden, vorstehend bereits angedeuteten Schwankungen ein bedeutendes Hinderniss entgegen.

Die immer noch am meisten zu Grunde gelegte Eintheilung ist die in zwei grosse Hauptgruppen, die Metalle und die Metalloide. Erstere charakterisiren sich durch ihren Aggregatzustand, ihr hohes specifisches Gewicht, einen eigenthümlichen Glanz (Metallglanz), sowie durch gute Leitung der Wärme und Elektricität, wogegen den Metalloiden diese Eigenschaften mehr oder minder abgehen. Doch sind auch hier die Grenzen nirgends scharf gezogen, und zahlreiche Uebergänge lassen nach diesen äusseren Eigenschaften ein Element bald zu der einen, bald zu der anderen Gruppe zählen. Auch sind wohl die Metalle als Basen bildende, die Metalloide als Säuren bildende Elemente bezeichnet worden, da die betreffenden Verbindungen mit Sauerstoff und Wasserstoff bei

ersteren elektropositive — basische —, bei letzteren elektronegative — saure — Eigenschaften besitzen. Wir werden in diesem Lehrbuche die alte Eintheilung in Metalle und Metalloide ihrer Mängel und Unvollkommenheiten wegen vernachlässigen, und bei Gruppirung der Elemente deren übereinstimmende chemische Charaktere zu Grunde legen. Es mögen jedoch diejenigen Elemente hier Erwähnung finden, welche man gewöhnlich als Metalloide zu bezeichnen pflegt:

Wasserstoff	Tellur
Chlor	Stickstoff
Brom	Phosphor
Jod	Arsen
Fluor	Antimon
Sauerstoff	Wismuth
Schwefel	Kohlenstoff
Selen	Silicium.

Ebenso hat die Nomenclatur der zusammengesetzten Körper im Laufe der Zeit mannigfache Aenderungen erfahren, so dass für jede der einzelnen Verbindungen sich je nach den besonderen Ansichten der verschiedenen Forscher auch verschiedene, zum Theil recht willkürliche Bezeichnungen eingelebt haben. Obschon auch alle diese früher und theilweise noch jetzt gebräuchlichen Namen, besonders die in pharmaceutischer Beziehung wichtigen Synonyma, in dem speciellen Theile dieses Lehrbuches berücksichtigt sind, so ist doch als Nomenclatur eine solche acceptirt worden, welche bei möglichster Einfachheit etwaige Irrthümer und Verwechselungen ausschliesst. Auf die Principien derselben wird später, soweit es erforderlich scheint, specieller eingegangen werden.

Eine weitere Eintheilung der zusammengesetzten Körper hat man nach ihrer chemischen Natur eintreten lassen, indem man von Säuren, Basen und Salzen spricht.

Säuren.

Die Säuren sind wasserstoffhaltige Verbindungen, welche die Fähigkeit besitzen, ihren Wasserstoff ganz oder theilweise durch Metall zu ersetzen, wenn sie unter geeigneten Umständen mit Metallen oder Metalloxyden (deren Sauerstoffverbindungen) oder Metallhydroxyden (deren Sauerstoff-Wasserstoffverbindungen) in Berührung gebracht werden, z. B.:

Schwefelsäure + Eisen = Schwefelsaures Eisen + Wasserstoff
H^2SO^4 Fe $FeSO^4$ H^2

Schwefelsäure + Kupferoxyd = Schwefelsaures Kupfer + Wasser
H^2SO^4 CuO $CuSO^4$ H^2O

Salpetersäure + Kaliumhydroxyd = Salpetersaures Kalium + Wasser
HNO^3 KHO KNO^3 H^2O

Sind die Säuren in Wasser löslich, so zeichnen sie sich durch sauren Geschmack und durch saure Reaction, d. h. durch charakteristische Veränderung von Pflanzenfarben aus. Der blaue Lackmusfarbstoff, sowie der Farbstoff des Veilchens wird in Roth verwandelt.

Nach der Anzahl der in den Säuren vorhandenen, durch Metall ersetzbaren Wasserstoffatome bezeichnet man erstere als ein-, zwei-, drei- oder mehrbasische. Eine einbasische Säure wird daher nur ein durch Metall vertretbares Wasserstoffatom, eine zweibasische zwei, eine *n* basische *n* solcher Atome im Molecül enthalten, z. B.:

HNO^3	H^2SO^4	H^3PO^4	H^4SiO^4
Salpetersäure	Schwefelsäure	Phosphorsäure	Kieselsäure
einbasisch	zweibasisch	dreibasisch	vierbasisch etc.

Nach der Art ihrer Zusammensetzung hat man auch die Säuren eingetheilt in Haloidsäuren, Oxysäuren und Sulfosäuren.

Die Haloidsäuren, jedenfalls die einfachste Art der Säuren, sind einfache Wasserstoffverbindungen einzelner Elemente, welche den Charakter einer Säure tragen. Als solche bezeichnet man hauptsächlich die Verbindungen der sogenannten Haloide (Salzbildner), des Chlors, Broms, Jods und Fluors, daher der Name Haloidsäuren, jedoch sind auch hierzu die Wasserstoffverbindungen des Schwefels, Selens und Tellurs zu zählen:

ClH	BrH	JH
Chlorwasserstoffsäure	Bromwasserstoffsäure	Jodwasserstoffsäure

FlH	SH^2	SeH^2	TeH^2
Fluorwasserstoffsäure	Schwefelwasserstoff	Selenwasserstoff	Tellurwasserstoff

Oxysäuren oder Sauerstoffsäuren, die grösste der Säuregruppen, sind Säuren, die neben dem Elemente, von dem dieselben sich ableiten, noch Wasserstoff und Sauerstoff enthalten. Die Salpetersäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure etc. sind daher als solche Oxysäuren zu bezeichnen. Da in diesen Säuren der Wasserstoff stets an ein Sauerstoffatom und dieses erst wieder durch seine zweite Affinitätseinheit an das betreffende electronegative Element oder einen sauerstoffhaltigen, elektronegativen Atomcomplex (Säureradical) [1]) gebunden ist, da mithin in denselben ein oder mehrere Wasserreste OH (Hydroxyle) vorhanden sind, so lässt sich in den Oxysäuren die Basicität auch nach der Anzahl der Hydroxylgruppen (OH) bemessen.

---

[1]) Als Radicale bezeichnet man Reste von chemischen Verbindungen, die bei den Umsetzungen sich insofern wie Elemente verhalten, als sie sich wie diese in die verschiedensten Verbindungen übertragen lassen (siehe zweiten organ. Theil). Z. B.: NO^2 Nitroyl, UrO^2, Uranyl etc.

$$(UrO^2)\begin{cases}OH\\OH\end{cases} + 2NO^2-OH = (UrO^2)\begin{cases}O-NO^2\\O-NO^2\end{cases} + 2H^2O$$

Uranhydroxyd — Salpetersäure — Salpeters. Uran — Wasser

$NO^2 - OH$ — Salpetersäure, einbasisch

$SO^2\begin{cases} O - H \\ O - H \end{cases}$ — Schwefelsäure, zweibasisch

$PO\begin{cases} O - H \\ O - H \\ O - H \end{cases}$ — Phosphorsäure, dreibasisch

Die Sulfosäuren enthalten ausser dem betreffenden elektronegativen Elemente noch Wasserstoff und Schwefel, welcher hier die Stelle des Sauerstoffs vertritt, so dass man diese Gruppe von Körpern auch als Sauerstoffsäuren betrachten kann, deren Sauerstoffatome durch eine entsprechende Anzahl von Schwefelatomen ersetzt ist, z. B.:

H^2CO^3 — Hypothetische Kohlensäure

H^2CS^3 — Sulfocarbonsäure

Diesen Sulfosäuren entsprechen die Seleno- und Tellurosäuren, in welchen das Selen und Tellur dieselbe Rolle spielt, wie in jenen der Schwefel.

Basen.

Als Basen werden wasserstoffhaltige Körper bezeichnet, welche die Eigenschaft besitzen, unter gleichzeitiger Bildung von Wasser mit Säuren sich zu Salzen zu vereinigen. Sie sind als Wasserstoffverbindungen zu betrachten, in denen der Wasserstoff durch ein Sauerstoff- oder Schwefelatom mit einem elektropositiven Metall, oder einem elektropositiven Atomcomplex verbunden ist. Man kann somit auch hier zwischen Oxybasen und Sulfobasen unterscheiden, je nachdem die betreffende Base OH — Hydroxylgruppen — oder SH — Hydrosulfylgruppen — enthält. Als Basen wirken besonders die Hydroxyde (Verbindungen der Metalle mit Hydroxyl, OH) und die Hydrosulfide (Verbindungen der Metalle mit Hydrosulfyl, SH). Die in Wasser löslichen Basen besitzen einen laugenhaften Geschmack und üben auf Pflanzenfarben eine alkalische Reaction aus, d. h. sie machen den durch Säuren gerötheten Lackmusfarbstoff wieder blau, färben Veilchenfaft grün, Curcumafarbstoff braun.

Aehnlich wie bei den Säuren unterscheidet man auch hier zwischen ein-, zwei- und mehrsäurigen Basen, jenachdem dieselben ein, zwei oder mehr Hydroxylgruppen oder diesen entsprechende Hydrosulfylgruppen enthalten, z. B.:

einsäurig:

KOH — Kaliumhydroxyd

KSH — Kaliumhydrosulfid

zweisäurig:

$Ba\begin{cases} OH \\ OH \end{cases}$ — Baryumhydroxyd

$Ba\begin{cases} SH \\ SH \end{cases}$ — Baryumhydrosulfid

$(UrO^2)\begin{cases} OH \\ OH \end{cases}$ — Uranhydroxyd

Salze.

Treten Säuren und Basen mit einander in Wechselwirkung, so findet eine Sättigung der Affinitäten statt, — sie neutralisiren sich. Das Product einer derartigen Neutralisation wird als ein Salz bezeichnet. Der Begriff eines Salzes lässt sich daher auch so fassen, dass man dieselben als Verbindungen betrachtet, welche entstehen, wenn in den Säuren der vertretbare Wasserstoff ganz oder theilweise durch Metall ersetzt wird.

Sind bei dem Zusammenbringen einer Säure und einer Base alle vertretbaren Wasserstoffatome der ersten durch Metall ersetzt worden, so bezeichnet man das entstandene Salz als ein *neutrales*, wird dagegen nur ein Theil jener Wasserstoffatome ersetzt, so ist eine derartige Verbindung als ein *saures Salz* zu betrachten, z. B.:

H^2SO^4	$KHSO^4$	K^2SO^4
Schwefelsäure	Saures schwefelsaures Kalium	Neutrales schwefelsaures Kalium

Da eine einbasische Säure nur *ein* durch Metall vertretbares Wasserstoffatom enthält, so kann sich von jener auch nur *eine* Art von Salzen, nämlich neutrale, ableiten. Wird eine derartige Säure mit einer zur Neutralisation derselben unzureichenden Menge von Basis in Berührung gebracht, so geht die Umsetzung zu Salz nur so weit vor sich, bis das Metall der Base die äquivalente Wasserstoffmenge in dem Molecül der Säure ersetzt hat, der überschüssige Rest der letzteren bleibt dagegen unverändert. Die umgekehrte Erscheinung tritt ein bei einem Ueberschuss der Base.

Tritt eine einbasische Säure mit einer einsäurigen Base in chemische Wechselwirkung, so treten gleiche Molecüle von beiden in Reaction, ist dagegen die Base zwei-, drei- oder n-säurig, so müssen auch zwei, drei oder n Molecüle der einbasischen Säure auf je ein Molecül der Base zur Wirkung kommen, falls die Neutralisation eine vollständige sein soll, z. B.:

$$1 \text{ Mol. } HNO^3 + 1 \text{ Mol. } KOH = 1 \text{ Mol. } KNO^3 + 1 \text{ Mol. } H^2O$$

Salpetersäure — Kaliumhydroxyd — Salpeters. Kalium — Wasser

$$2 \text{ Mol. } HNO^3 + 1 \text{ Mol. } Ba\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. = 1 \text{ Mol } Ba\left\{\begin{matrix}NO^3\\NO^3\end{matrix}\right. + 2 \text{ Mol. } H^2O$$

Salpetersäure — Baryumhydroxyd — Salpeters. Baryum — Wasser

$$6 \text{ Mol. } HNO^3 + 1 \text{ Mol. } \begin{matrix}Fe\\Fe\end{matrix}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\\OH\\OH\\OH\end{matrix}\right. = 1 \text{ Mol. } \begin{matrix}Fe\\Fe\end{matrix}\left\{\begin{matrix}NO^3\\NO^3\\NO^3\\NO^3\\NO^3\\NO^3\end{matrix}\right. + 6 \text{ Mol. } H^2O$$

Salpetersäure — Eisenhydroxyd — Salpeters. Eisen — Wasser

Anders verhält es sich bei zwei- und mehrbasischen Säuren, in welchen also zwei oder mehrere durch Metall vertretbare Wasserstoffatome vorhanden sind, und welche daher auch beziehungsweise zwei oder mehrere Reihen von Salzen geben müssen.

So bilden zweibasische Säuren je zwei Reihen, dreibasische Säuren je drei Reihen von Salzen u. s. w., z. B.:

H^2SO^4 Schwefelsäure	+	KOH Kaliumhydroxyd	=	$KHSO^4$ Saures schwefels. Kalium (primäres)	+	H^2O Wasser
H^2SO^4 Schwefelsäure	+	$2KOH$ Kaliumhydroxyd	=	K^2SO^4 Neutrales schwefels. Kalium (secundäres)	+	$2H^2O$ Wasser
H^3PO^4 Phosphorsäure		KH^2PO^4 Saures (einbasisch) phosphors. Kalium (primäres)		K^2HPO^4 Zweibasisch phosphors. Kalium (secundäres)		K^3PO^4 Neutrales (dreibasisch) phosphors. Kalium (tertiäres)

Die verschiedenen Salze mehrbasischer Säuren hat man auch als primäre, secundäre, tertiäre etc. unterschieden, je nachdem ein, zwei oder drei Wasserstoffatome der Säure durch Metall ersetzt worden sind.

Mit derselben Berechtigung, wie man die Salze von den Säuren ableitet, indem man deren Wasserstoffatome durch Metall ersetzt, kann man die Bildung der Salze auch auf die Basen beziehen. Denn da letztere Körper gleich den Säuren Wasserstoffatome und zwar ebenfalls in Gestalt von Hydroxyl- (OH) oder Hydrosulfylgruppen (SH) enthalten, so lassen sich auch hiervon Salze ableiten, indem diese Wasserstoffatome ersetzt werden durch sogenannte Säureradicale, d. h. durch elektronegative Atomgruppen, die in Verbindung mit Wasserstoff und Sauerstoff oder mit Wasserstoff und Schwefel Säuren bilden.

So lässt sich das in Vorstehendem mehrfach erwähnte salpetersaure Kalium, KNO^3, einerseits ansehen als Salpetersäure, HNO^3, in der das Wasserstoffatom durch Kalium ersetzt ist, andrerseits aber auch als Kaliumhydroxyd, KOH, in welchem der Wasserstoff durch NO^2, das Radical der Salpetersäure, vertreten ist. Wirken Salpetersäure und Kaliumhydroxyd auf einander ein, so wissen wir zwar, dass nach der Gleichung:

$$KHO + HNO^3 = KNO^3 + H^2O$$

salpetersaures Kalium und Wasser entsteht, wir können aber ebensowenig ermitteln, ob die drei Sauerstoffatome des KNO^3 nur aus der Salpetersäure, oder theilweise auch aus dem KOH stammen, als wir zu entscheiden vermögen, ob das zur Bildung des Wassermolecüls erforderliche Sauerstoffatom aus dem KOH oder aus der HNO^3 herrührt. Jedenfalls geht aus der Formel KNO^3 hervor, dass der hierdurch bezeichnete Körper weder unverändertes Kaliumhydroxyd, noch unveränderte Salpetersäure enthält, sondern nur Reste von beiden, dass wir also diese Verbindung auch nicht als salpetersaures Kaliumoxyd, wie solches nach alter

Nomenclatur üblich war, bezeichnen und daher nicht K^2O, N^2O^5 schreiben dürfen.

Aehnlich wie sich von den Säuren, je nachdem der Wasserstoff derselben ganz oder theilweise durch Metall ersetzt wurde, neutrale und saure Salze ableiteten, so entstehen durch vollständigen oder theilweisen Ersatz der in den Basen vertretbaren Wasserstoffatome durch Säureradicale neutrale und basische Salze, z. B.:

$Pb<^{OH}_{OH}$	$Pb<^{ONO^2}_{OH}$	$Pb<^{ONO^2}_{ONO^2}$
Bleihydroxyd	Basisch salpeters. Blei	Neutrales salpeters. Blei

Derartige basische Salze können analog den sauren sich natürlich nur von mehrsäurigen Basen ableiten, da eine einsäurige Base ebenso wie eine einbasische Säure nur eine Art von Salzen, nämlich lediglich neutrale, liefern kann.

Als eine weitere eigenthümliche Art von Salzen sind die sogenannten Doppelsalze oder Molecularverbindungen zu betrachten. Diese Verbindungen entstehen, wenn in einem Molecül einer mehrbasischen oder in zwei oder mehreren Molecülen einer ein- oder mehrbasischen Säure die vertretbaren Wasserstoffatome durch verschiedene Metalle ersetzt werden, z. B.:

H^2SO^4	$KNaSO^4$
1 Mol. Schwefelsäure	Schwefelsaures Kalium-Natrium
H^3PO^4	$HNa(NH^4)PO^4$
1 Mol. Phosphorsäure	Phosphorsaures Natrium-Ammonium (Phosphorsalz)
$6\,HCl$	$\{Cl_4{>}Pt,\ Cl{-}K,\ Cl{-}K\}$
6 Mol. Salzsäure	Kalium-Platinchlorid
$4\,H^2SO^4$	$\{SO^4, SO^4, SO^4{>}Al{-}Al;\ SO^4{<}^{K}_{K}\}$
4 Mol. Schwefelsäure	Schwefelsaures Aluminium-Kalium (Alaun)

Aehnlich wie sich eine Base mit einer Säure unter Wasseraustritt zu einem Salze verbinden kann, können auch zwei Molecüle einer Säure unter Austritt von Wasser sich zu einer neuen wasserstofffreien Ver-

bindung vereinigen. Derartige Körper werden als Säureanhydride oder fälschlich wohl auch als wasserfreie Säuren bezeichnet, obschon sie in Ermangelung von Wasserstoffatomen, die durch Metall ersetzbar sind, durchaus nicht den Charakter einer Säure tragen, z. B.:

$2\,HNO^3$	$=$	N^2O^5	$+$	H^2O
2 Mol. Salpetersäure		Salpetersäureanhydrid		Wasser
$2\,H^3PO^4$	$=$	P^2O^5	$+$	$3\,H^2O$
2 Mol. Phosphorsäure		Phosphorsäureanhydrid		Wasser

Bei zweibasischen Säuren kann die Anhydridbildung auch in der Weise sich vollziehen, dass aus einem Molecüle derselben ein Molecül Wasser zum Austritt gelangt, z. B.:

H^2SO^4	$=$	SO^3	$+$	H^2O
1 Mol. Schwefelsäure		Schwefelsäureanhydrid		Wasser

Erfolgt dieser Austritt von Wasser aus einem oder mehreren Molecülen mehrbasischer Säuren nur theilweise, so dass in der neu entstehenden Verbindung noch ein oder mehrere der ursprünglich vorhandenen Wasserstoffatome enthalten sind, so bezeichnet man die hierbei gebildeten Körper als anhydrische Säuren, z. B.:

$2\,H^2SO^4$	$=$	$H^2S^2O^7$	$+$	H^2O
2 Mol. Schwefelsäure		1 Mol. Pyroschwefelsäure		1 Mol. Wasser
$2\,H^3PO^4$	$=$	$H^4P^2O^7$	$+$	H^2O
2 Mol. Phosphorsäure		1 Mol. Pyrophosphorsäure		1 Mol. Wasser
H^3PO^4	$=$	HPO^3	$+$	H^2O
1 Mol. Phosphorsäure		1 Mol. Metaphosphorsäure		1 Mol. Wasser

Aehnlich wie die Säureanhydride aus den Säuren durch Austritt des Wasserstoffs in Gestalt von Wasser sich bilden, entstehen auch aus den Basen wasserstofffreie Verbindungen, welche man als Oxyde bezeichnet, z. B.:

$2\,KOH$	$=$	K^2O	$+$	H^2O
2 Mol. Kaliumhydroxyd		1 Mol. Kaliumoxyd		Wasser
$Cu\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$	$=$	CuO	$+$	H^2O
1 Mol. Kupferhydroxyd		Kupferoxyd		Wasser
$Fe^2\begin{cases}OH\\OH\\OH\\OH\\OH\\OH\end{cases}$	$=$	Fe^2O^3	$+$	$3\,H^2O$
1 Mol. Eisenhydroxyd		Eisenoxyd		Wasser

Besitzt ein Element die Fähigkeit, mehrere derartige Verbindungen mit Sauerstoff einzugehen, so bezeichnet man die einzelnen Verbindungen nach der Menge des darin enthaltenen Sauerstoffs als Suboxyde, Oxydule, Oxyde, Superoxyde etc.

So verbindet z. B. das Blei sich mit dem Sauerstoffe in nicht weniger als in vier Gewichtsverhältnissen zu vier verschiedenen chemischen Verbindungen, welche man als Bleisuboxyd, Bleioxyd, Bleisesquioxyd und Bleisuperoxyd bezeichnet:

Pb^2O : Bleisuboxyd,
PbO : Bleioxyd,
Pb^2O^3 : Bleisesquioxyd,
PbO^2 : Bleisuperoxyd.

II.

SPECIELLER THEIL.

Wasserstoff, H.

Atomgewicht 1, Moleculargewicht 2, einwerthig.

Geschichtliches. Im 16. Jahrhundert beobachtete bereits Paracelsus, dass gewisse Metalle mit verdünnten Säuren übergossen ein Gas liefern, welches dann später, im Anfange des 17. Jahrhunderts, von Turquet de Mayerne als brennbar erkannt wurde. Als eigenthümliche Gasart wurde der Wasserstoff im Jahre 1766 von Cavendish charakterisirt, um später von Lavoisier, der zuerst das Wasser in seine beiden Bestandtheile zerlegte, als Hydrogenium — Wassererzeuger —, da er als Verbrennungsproduct Wasser liefert, bezeichnet zu werden.

Vorkommen. Im freien Zustande findet sich der Wasserstoff auf der Sonne und anderen Fixsternen; auf der Erde in kleiner Menge in vulcanischen Gasen, dem Steinsalz von Wieliczka, gewissen Meteorsteinen, sowie in den Producten der Zersetzung organischer Körper — in dem Darmgase, dem Leuchtgase, dem Gase der Steinölquellen etc. — Gebunden findet er sich hauptsächlich als Wasser, sowie als Bestandtheil aller natürlich vorkommenden organischen Körper.

Darstellung.

1) Durch elektrolytische Zerlegung des Wassers, wodurch dasselbe in 2 Vol. Wasserstoff, welche sich am negativen Pole abscheiden, und 1 Vol. Sauerstoff, welcher sich am positiven Pole entwickelt, gespalten wird:

$$\underset{\text{Wasser}}{H^2O} = \underset{\text{Wasserstoff}}{H^2} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O}$$

2) Durch Eintragen von Kalium oder Natrium in Wasser:

$$\underset{\text{Kalium}}{K} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O} = \underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{KOH} + \underset{\text{Wasserstoff}}{H}$$

$$\underset{\text{Natrium}}{Na} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O} = \underset{\text{Natriumhydroxyd}}{NaOH} + \underset{\text{Wasserstoff}}{H}$$

3) Durch Leiten von Wasserdämpfen über glühendes Eisen:

$$3\,Fe + 4\,H^2O = Fe^3O^4 + H^8$$

Eisen — Wasser — Eisenoxyduloxyd — Wasserstoff

4) Durch Uebergiessen von Metallen mit verdünnten Säuren. Am geeignetsten benutzt man hierzu das Zink und die verdünnte Schwefelsäure:

$$Zn + H^2SO^4 = ZnSO^4 + H^2$$

Zink — Schwefelsäure — Schwefelsaures Zink — Wasserstoff

Ersteres wird in zerkleinertem Zustande (*Zincum granulatum*) in die Entwickelungsflasche *a* gebracht (Fig. 47), mit einer genügenden Menge Wasser — um das entstehende schwefelsaure Zink zu lösen — übergossen und sodann concentrirte Schwefelsäure durch das Trichterrohr *b* in kleinen Quantitäten hinzugegeben. Das Gas entweicht durch das Rohr *c*, während das schwefelsaure Zink in dem Entwickelungsgefässe zurückbleibt. Das sich entwickelnde Gas kann mittelst Hindurchleitens durch die etwas Wasser enthaltende Waschflasche *d* noch gereinigt werden (Fig. 48). Von beigemengtem Arsen-, Phosphor-, Kohlen- oder Schwefelwasserstoff lässt sich das Wasserstoffgas mittels Hindurchleitens durch mehrere, eine Auflösung von übermangansaurem Kalium enthaltende Waschflaschen, von beigemischtem Wasser aber mittelst Hindurchleitens durch eine concentrirte Schwefelsäure enthaltende Waschflasche oder durch ein mit Chlorcalcium gefülltes Rohr leicht befreien.

Fig. 47.

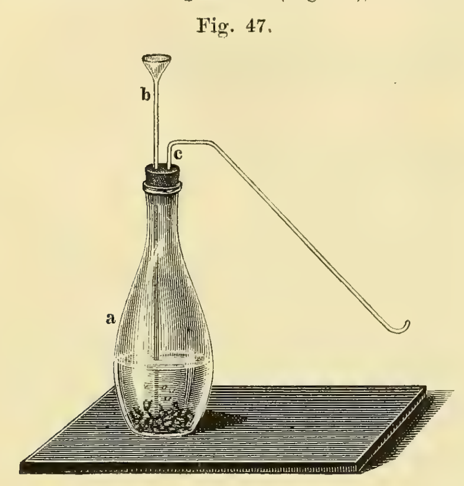
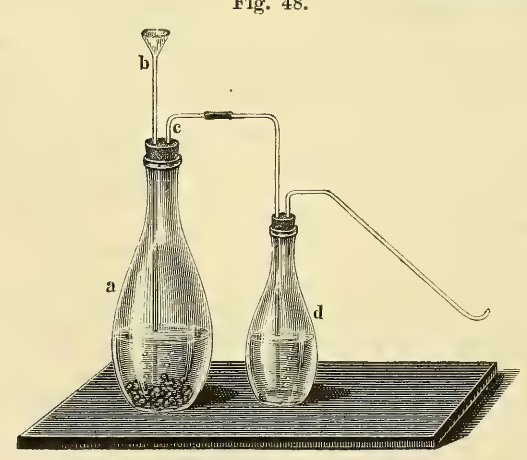



Fig. 48.



Technische Darstellungsmethoden.

1) Durch Ueberleiten von Wasserdampf über glühende Kohlen (Cokes):

C	+	$2 H^2 O$	=	CO^2	+	H^4
Kohle		Wasser		Kohlensäureanhydrid		Wasserstoff

2) Durch Erhitzen von Kohle (Anthracit) mit Kalkhydrat in Retorten zur Rothgluth:

C	+	$2 Ca \begin{cases} OH \\ OH \end{cases}$	=	$CaCO^3$	+	CaO	+	H^4
Kohle		Calciumhydroxyd		Kohlensaures Calcium		Calciumoxyd		Wasserstoff

Eigenschaften. Wasserstoff ist ein farb- und geruchloses, in Wasser nahezu unlösliches Gas, welches mit schwach leuchtender Flamme zu Wasser verbrennt. Durch starken Druck und sehr starke Temperaturerniedrigung ist es gelungen, den Wasserstoff in eine Flüssigkeit zu verwandeln. Mit Luft oder Sauerstoff gemengt (Knallgas) verbrennt derselbe beim Anzünden mit heftigem Knall [1]) (Knallgasgebläse S. 96). Er selbst kann jedoch weder die Verbrennung, noch das Leben von Organismen unterhalten.

Der Wasserstoff ist der leichteste aller bekannten Körper, indem er das specifische Gewicht 0,0693 (Luft = 1) oder 1 (H = 1) besitzt. 1 Liter Wasserstoff wiegt bei 0° und 760 mm Druck 0,089578 g.

Im Entstehungsmomente — *Status nascens* —, sowie bei erhöhter Temperatur besitzt der Wasserstoff eine grosse Affinität zum Sauerstoff und wirkt daher, indem er sich mit letzterem zu Wasser verbindet, reducirend (*Ferrum hydrogenio reductum*). Eine ähnliche Zerlegung erleiden bisweilen auch Chlor- und Schwefelverbindungen durch Vereinigung des Wasserstoffs mit Chlor oder Schwefel.

Platin und namentlich Palladium absorbiren bei höherer Temperatur beträchtliche Mengen von Wasserstoff.

Anwendung. Der Wasserstoff findet Verwendung als Reductionsmittel; als Material zur Füllung von Luftballons; mit Sauerstoff gemengt als Knallgas zur Speisung des Knallgasgebläses (s. S. 96), sowie zur Beleuchtung, indem man das Wasserstoffgas sättigt mit leicht flüchtigen Kohlenwasserstoffen — Wassergas, *gas mixte* — oder es auf Körbe von Platindraht strömen lässt, die dadurch zur Weissgluth erhitzt werden — Platingas —.

Sauerstoff, O.

Atomgewicht 16.

Der Sauerstoff ist in zwei Modificationen bekannt, 1) als gewöhnlicher Sauerstoff, 2) als activer Sauerstoff — Ozon —.

---

[1]) Es ist daher beim Anzünden des Wasserstoffs Sorge zu tragen, dass die atmosphärische Luft möglichst vollständig durch das schon einige Zeit entwickelte Gas aus den Apparaten verdrängt ist.

I. Gewöhnlicher Sauerstoff.

Moleculargewicht 32, zweiatomig.

Geschichtliches. Der Sauerstoff wurde im Jahre 1774 gleichzeitig von Priestley in England und von Scheele in Schweden entdeckt; Lavoisier, welcher die Beziehungen des atmosphärischen Sauerstoffs zu dem Verbrennungs- und Athmungsprocesse einem genauen Studium unterwarf, bezeichnete denselben als Oxygenium — Säureerzeuger —.

Vorkommen. Der Sauerstoff ist das verbreitetste und das in grösster Menge auf unserem Planeten vorkommende Element, indem es nahezu $^1/_3$ des gesammten Erdengewichtes ausmacht. Im freien Zustande findet es sich in der Atmosphäre, welche ungefähr 23 Proc. dem Gewicht und 21 Proc. dem Volum nach davon enthält; gebunden im Wasser (11,11 Proc. Wasserstoff, 88,89 Proc. Sauerstoff), in den Mineralien und Gesteinen, sowie in den Thier- und Pflanzenstoffen.

Darstellung:

1) Durch Erhitzen von Quecksilberoxyd, welches dabei in Quecksilber und Sauerstoff vollständig zerlegt wird (Priestley):

HgO	=	Hg	+	O
Quecksilberoxyd		Quecksilber		Sauerstoff

2) Durch Erhitzen von Salpeter — salpetersaurem Kalium — (Scheele):

KNO^3	=	KNO^2	+	O
Salpetersaures Kalium		Salpetrigsaures Kalium		Sauerstoff

3) Durch Elektrolyse des Wassers, wobei der Sauerstoff sich am positiven Pole abscheidet:

H^2O	=	H^2	+	O
Wasser		Wasserstoff		Sauerstoff

4) Durch Glühen von Braunstein — Mangansuperoxyd —:

$3\,MnO^2$	=	Mn^3O^4	+	O^2
Mangansuperoxyd		Manganoxydoxydul		Sauerstoff

5) Durch Erhitzen von Braunstein mit concentrirter Schwefelsäure:

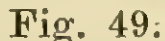
MnO^2	+	H^2SO^4	=	$MnSO^4$	+	H^2O	+	O
Mangansuperoxyd		Schwefelsäure		Schwefelsaures Mangan		Wasser		Sauerstoff

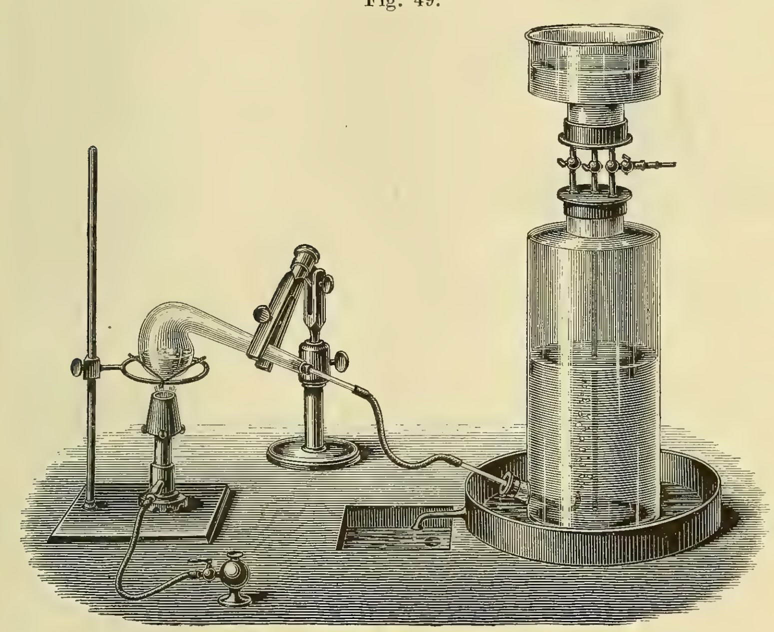
6) Durch Erhitzen von rothem chromsaurem Kalium (Kaliumbichromat) mit concentrirter Schwefelsäure:

$K^2Cr^2O^7$	+	$5\,H^2SO^4$	=	$Cr^2(SO^4)^3$	+	$2\,KHSO^4$	+	$4\,H^2O$	+	O^3
Dichromsaures Kalium		Schwefelsäure		Schwefelsaures Chrom		Saures schwefelsaures Kalium		Wasser		Sauerstoff

7) Die bequemste Methode der Sauerstoffdarstellung ist die, welche auf der Zersetzung des chlorsauren Kaliums beruht. Zu diesem Behuf bringt man das chlorsaure Kalium in eine schwer schmelzbare Glasretorte und erhitzt dieselbe auf directer Flamme so lange, als noch eine Gasentwickelung sich bemerk-

bar macht. Der durch das Gasentbindungsrohr, welches mittelst eines Korkes in die Retorte eingepasst ist (Fig. 49), entweichende Sauerstoff wird über Wasser in einem geeigneten Gefässe aufgefangen. Das chlorsaure Kalium schmilzt bei 334^0 zu einer klaren Flüssigkeit, um bei 352^0 dann zunächst in


Fig. 49.



Sauerstoff, Chlorkalium und überchlorsaures Kalium sich zu verwandeln. Steigert man die Temperatur noch höher, so wird schliesslich auch letzteres Salz in Chlorkalium und Sauerstoff zerlegt, mithin sämmtlicher Sauerstoff des chlorsauren Kaliums gewonnen und nur Chlorkalium als Rückstand erhalten:

1) $$2\,KClO^3 = KCl + KClO^4 + O^2$$
Chlorsaures Kalium — Chlorkalium — Ueberchlorsaures Kalium — Sauerstoff

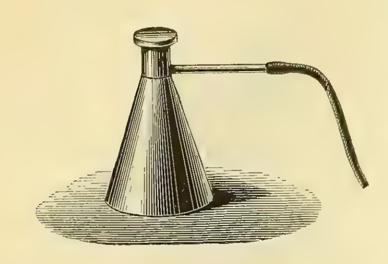
2) $$KClO^4 = KCl + O^4$$
Ueberchlorsaures Kalium — Chlorkalium — Sauerstoff

Um die Sauerstoffentwickelung gleichmässiger zu machen und gleichzeitig das Schmelzen des Salzes zu vermeiden, mischt man dasselbe mit einem gleichen Gewichte gepulverten Braunsteins, indem dann das chlorsaure Kalium bei wesentlich niederer Temperatur allen Sauerstoff abgiebt.

Bei häufiger Darstellung empfehlen sich Retorten aus starkem Kupferblech (Fig. 50 a. f. S.). Ferner ist es rathsam, das Sauerstoffgas zunächst durch eine Waschflasche mit Natronlauge zu leiten, da dasselbe bei gleichzeitiger Anwendung von chlorsaurem Kalium und Braunstein fast immer Kohlensäure und eine kleine Menge Chlor enthält (von Zersetzung kleiner Mengen beigemengter organischer Substanz herrührend). 100 g chlorsaures Kalium liefern in praxi 27 bis 28 l reines Sauerstoffgas.

Wollte man genau die zur Füllung eines Gasometers erforderliche Menge von chlorsaurem Kalium berechnen, so würde solches nach folgendem Schema auszuführen sein, z. B.: Es sei ein Gasometer von 10 l Inhalt bei 15° C. und 750 mm Druck (Barometerstand) zu füllen, wie viel chlorsaures Kalium ist erforderlich?

Fig. 50.



Da das specifische und das daraus sich ergebende absolute Gewicht der Gase stets auf Normaldruck (760 mm) und Normaltemperatur (0°) berechnet wird und meistens auch nur unter Voraussetzung dieser Normalbedingungen bekannt ist, so hat man zunächst zu ermitteln, welchen Raum 10 l Sauerstoff von 0° und 760 mm Druck, bei 15° und 750 mm Druck einnehmen. Da die Gase sich für jeden Grad Cels. über 0° um 0,003665 ihres Volums ausdehnen (s. S. 60), so nehmen je 10 l von 0° bei 15° den Raum von $10 \times (1 + 15 \times 0{,}003665) = 10{,}54975$ ein.

Da weiter nach dem Mariotte'schen Gesetze die Volumina der Gase umgekehrt proportional dem Drucke sind, unter dem sie sich befinden, so entsprechen 10,54975 l bei 760 mm Druck 10,69041 l bei 750 mm Druck, indem sich verhält:

$$750 : 760 = 10{,}54975 : x$$
$$x = 10{,}69041.$$

Dieselbe Zahl ergiebt sich, wenn man die betreffenden Werthe in die allgemeine Formel

$$\frac{V \times 760 \times (1 + t \times 0{,}003665)}{B}$$

einsetzt, in welcher V das betreffende Volum, t die Temperatur, B der Barometerstand in mm bedeutet. In diesem Beispiel also

$$\frac{10 \times 760 \times (1 + 15 \times 0{,}003665)}{750}.$$

10 l Sauerstoff von 0° und 760 mm Druck entsprechen also 10,69041 l von 15° C. und 750 mm Druck.

Es wiegen aber 10 l Sauerstoff bei 0° und 760 mm B. 14,298 g dies muss also auch das Gewicht von 10,69041 l sein bei 15° C. und 750 mm B. 10 l von 15° C. und 750 mm B. werden also wiegen 13,374 g, da sich verhält:

$$10{,}69041 : 14{,}298 = 10 : x$$
$$x = 13{,}374.$$

Nach der Gleichung:

$$\underset{122,5}{KClO^3} = KCl + \underset{48}{O^3}$$

liefern 122,5 g chlorsaures Kalium 48 g Sauerstoff, es werden also für 13,374 g Sauerstoff, entsprechend jenen 10 l von 15° C. und 760 mm B. 34,13 g chlorsaures Kalium erforderlich sein:

$$48 : 122{,}5 = 13{,}374 : x$$
$$x = 34{,}13.$$

Technische Darstellungsmethoden.

1) System Deville und Debray. Fliesst concentrirte Schwefelsäure in einem dünnen Strahle auf Ziegelsteine, welche in einer Retorte zum Glühen erhitzt sind, so spaltet sich dieselbe in Schwefligsäureanhydrid, Wasser und Sauerstoff:

H^2SO^4	$=$	SO^2	$+$	H^2O	$+$	O
Schwefelsäure		Schwefligsäure-anhydrid		Wasser		Sauerstoff

Das Schwefligsäureanhydrid wird mittelst Hindurchleitens der entwickelten Gase durch Wasser entfernt.

2) System Mallet. Werden Chamottesteine oder Sand mit einer concentrirten Auflösung von Kupferchlorid getränkt, getrocknet und geglüht, so entweicht Chlor, und Kupferchlorür bleibt zurück in feiner Vertheilung:

$2\,CuCl^2$	$=$	Cu^2Cl^2	$+$	Cl^2
Kupferchlorid		Kupferchlorür		Chlor

Leitet man sodann bei 100 bis 200° einen Luftstrom darüber, so nimmt das Kupferchlorür Sauerstoff auf und verwandelt sich zu Kupferoxychlorid:

Cu^2Cl^2	$+$	O	$=$	Cu^2OCl^2
Kupferchlorür		Sauerstoff		Kupferoxychlorid

Wird letzteres nach Vollendung der Reaction auf circa 400° erhitzt, so verliert es den Sauerstoff wieder und verwandelt sich in Kupferchlorür zurück, mit dem dann beliebig oft der nämliche Process wiederholt werden kann:

Cu^2OCl^2	$=$	Cu^2Cl^2	$+$	O
Kupferoxychlorid		Kupferchlorür		Sauerstoff

3) System Tessié du Motay. Dieses am meisten angewandte Verfahren liefert den Cubikmeter Sauerstoff zu 15 bis 30 Pfennig. Braunstein wird zu diesem Behuf mit Natriumhydroxyd in einer eisernen Retorte in einem Luftstrome auf 450 bis 500° erhitzt, und so mangansaures Natrium und Wasser gebildet:

MnO^2	$+$	$2\,NaHO$	$+$	O	$=$	Na^2MnO^4	$+$	H^2O
Braunstein (Mangansuperoxyd)		Natrium-hydroxyd		Sauerstoff		Mangansaures Natrium		Wasser

Ist die Reaction vollendet, so wird durch Wasserdampf, welcher bei derselben Temperatur darüber geleitet wird, wobei sich dann Sauerstoff etwickelt, das gebildete mangansaure Natrium in Mangansuperoxyd und Natriumhydroxyd zurückverwandelt:

Na^2MnO^4	$+$	H^2O	$=$	MnO^2	$+$	$2\,NaHO$	$+$	O
Mangansaures Natrium		Wasser		Mangan-superoxyd		Natrium-hydroxyd		Sauerstoff

Da hiermit wieder die ursprünglichen Verhältnisse hergestellt sind, so kann der Process von Neuem beginnen, indem abwechselnd durch einen dreifach durchbohrten Hahn Luft und überhitzter Wasserdampf eintreten und auf die auf 450 bis 500° erhitzte Masse einwirken.

Eigenschaften. Der Sauerstoff ist ein farbloses, geruchloses, nicht brennbares Gas vom specifischen Gewichte 1,1056 (Luft = 1) und 16

(H = 1). Durch starken Druck und Temperaturerniedrigung lässt sich derselbe in eine Flüssigkeit verwandeln. 1 l Sauerstoff wiegt bei 0⁰ und 760 mm Druck 1,4298 g. In Wasser ist derselbe nur wenig löslich, indem

1 l Wasser bei	0^0	41 cbcm	=	0,0586 g
„ „ „	$+ 4^0$	37 „	=	0,0528 g
„ „ „	$+ 10^0$	32 „	=	0,0457 g
„ „ „	$+ 20^0$	28 „	=	0,0400 g löst.

Der Sauerstoff besitzt das Bestreben, sich mit anderen Körpern zu vereinigen, und zwar geschieht dies theilweise schon bei gewöhnlicher Temperatur, theilweise jedoch erst durch Temperaturerhöhung. Alle Elemente mit Ausnahme des Fluors liefern Verbindungen mit Sauerstoff. Den Vorgang der Vereinigung der Körper mit Sauerstoff bezeichnet man als Oxydation, das dabei entstehende Product als Oxyd.

Verbindet sich ein Element mit dem Sauerstoff in mehreren Mengenverhältnissen, so unterscheidet man die einzelnen Oxyde — Oxydationsstufen — nach der Menge des Sauerstoffs als Monoxyde, Dioxyde, Trioxyde etc., je nachdem die Elemente mit einem, zwei oder drei Atomen Sauerstoff sich verbunden haben, z. B.:

N^2O, Stickstoffmonoxyd,
N^2O^2, Stickstoffdioxyd,
N^2O^3, Stickstofftrioxyd etc.;

oder als Oxydule, Oxyde, Superoxyde etc., wobei, wenn nur zwei derartige Verbindungen bekannt sind, die sauerstoffärmere Oxydul, die sauerstoffreichere Oxyd heisst:

Cu^2O, Kupferoxydul,
CuO, Kupferoxyd.

Sind mehr als zwei Oxydationsstufen bekannt, so werden dieselben je nach ihrem Sauerstoffgehalte als Suboxyde, Oxydule, Oxyde, Sesquioxyde (auf 2 At. des Elementes 3 At. Sauerstoff), Oxydoxydule (auf 3 At. des Elementes 4 At. Sauerstoff), Superoxyde oder Peroxyde (geben leicht einen Theil ihres Sauerstoffs ab) und säurebildende Oxyde oder Säureanhydride, welche im Gegensatz zu den basischen Oxyden, die mit Wasser sich zu sogenannten Hydroxyden verbinden, mit Wasser sich zu Säuren vereinigen, bezeichnet z. B.:

MnO, Manganoxydul,
Mn^2O^3, Manganoxyd (Sesquioxyd),
Mn^3O^4, Manganoxydoxydul,
MnO^2, Mangansuperoxyd,
MnO^3, Mangansäureanhydrid,
Mn^2O^7, Uebermangansäureanhydrid.

Basische Oxyde.	Hydroxyde.
MnO, Manganoxydul,	$Mn(OH)^2$, Manganhydroxydul,
Mn^2O^3, Manganoxyd.	$Mn^2(OH)^6$, Manganhydroxyd.

Säurebildende Oxyde.	Säuren.
MnO^3, Mangansäureanhydrid,	H^2MnO^4, Mangansäure,
Mn^2O^7, Uebermangansäureanhydrid.	$H^2Mn^2O^8$, Uebermangansäure.

Wird einem sauerstoffhaltigen Körper der Sauerstoff ganz oder theiweise entzogen, so bezeichnet man einen derartigen Vorgang als Desoxydation oder Reduction.

Die Vereinigung der Körper mit Sauerstoff ist in vielen Fällen von Licht- und Wärmeentwickelung — Feuererscheinung — begleitet, und wird dann als feurige Oxydation oder Verbrennung bezeichnet. Körper, welche diese Eigenschaft besitzen, heissen brennbare. Es ist also das, was wir im gewöhnlichen Leben als Verbrennung zu bezeichnen pflegen, nichts anderes, als die Vereinigung des in der Luft vorhandenen Sauerstoffs mit dem brennbaren Körper unter Licht- und Wärmeentwickelung. Bei einer derartigen Verbrennung muss somit naturgemäss eine Zunahme an Gewicht stattfinden, indem das Verbrennungsproduct gleich sein muss der Summe der Gewichte des verbrannten Körpers und des bei der Verbrennung verbrauchten Sauerstoffs.

Diese Theorie der Verbrennungserscheinungen, deren Begründung das Verdienst Lavoisier's ist, steht im directen Widerspruche mit der früheren von Becher und Stahl aufgestellten Phlogistontheorie, wonach jeder Körper aus sogenannter unverbrennlicher Substanz und aus Phlogiston, einer hypothetischen Materie, bestand. Verbrannte der betreffende Körper, so entwich das Phlogiston, und der unverbrennbare Antheil blieb als Asche zurück. Während also thatsächlich durch die Verbrennung eine Gewichtszunahme stattfindet, sollte nach der phlogistischen Theorie eine Verminderung an Gewicht durch das entweichende Phlogiston herbeigeführt werden.

Nur wenige Körper verbinden sich bei gewöhnlicher Temperatur mit Sauerstoff unter Licht- und Wärmeentwickelung (selbstentzündliche, z. B. Phosphorwasserstoff), die Mehrzahl derselben bedarf, um sich zu entzünden, einer Erwärmung bis zu einem gewissen Grade. Der Grad dieser Erhitzung — die Entzündungstemperatur — ist bei den verschiedenen Körpern ein sehr ungleicher. So bedarf der Phosphor nur einer Erwärmung auf 50 bis 60°, um sich zu entzünden, der Schwefel dagegen einer solchen bis über 300° etc. Ist ein Körper einmal entzündet, so brennt er so lange fort, als die Sauerstoffzufuhr aus der Luft eine genügende ist — die Temperatur desselben nicht unter die der Entzündungstemperatur herabsinkt — und er an sich Material zur Verbrennung liefert. Fällt einer dieser zu dem Weiterbrennen erforderlichen Factoren weg, so erlischt der brennende Körper. Die Temperatur, welche in Folge der Verbrennung entsteht, bezeichnet man als die Verbrennungstemperatur. Auch sie ist für die verschiedenen brennbaren Körper eine sehr verschiedene.

Mit bei weitem grösserer Lebhaftigkeit und unter Erzeugung der intensivsten Hitzegrade verbrennen die Körper in reinem Sauerstoffgase,

eine Erscheinung, die einfach darin eine Erklärung findet, dass in der Atmosphäre der Sauerstoff gemengt mit dem vierfachen Volumen eines indifferenten Gases, dem Stickstoff, sich findet, mithin die Einwirkung des die Verbrennung bedingenden Elementes eine ungleich schwächere und langsamere sein muss.

Im weiteren Sinne lassen sich die Verbrennungserscheinungen auch definiren als die chemische Vereinigung zweier Körper überhaupt, unter Licht- und Wärmeentwickelung. Denn nicht allein der Sauerstoff besitzt die Fähigkeit, derartige Erscheinungen — Verbrennung im engeren Sinne — hervorzurufen, sondern es vereinigen sich auch andere Elemente, z. B.: Chlor und Zinn oder Antimon, Eisen und Schwefel etc., in ganz analoger Weise unter Entwickelung von Licht und Wärme. Auf die oxydirende Wirkung des Sauerstoffs sind ferner eine Reihe von Processen, die wir täglich an uns und um uns beobachten, wie der Process der Athmung des menschlichen und thierischen Organismus, der Fäulniss, der Verwesung etc. (siehe 2. organ. Theil), zurückzuführen.

Der Athmungs- oder Respirationsprocess des thierischen Organismus besteht im Wesentlichen in einer Aufnahme sauerstoffreicher und einer Abgabe sauerstoffarmer, aber dafür entsprechend kohlensäurereicherer Luft. Der so von dem Organismus zurückgehaltene Sauerstoff hat Verwendung zu einer Reihe von Oxydationsprocessen gefunden, welche in dem normalen Stoffwechsel und der dadurch erzeugten thierischen Wärme einen Ausdruck finden. Die Existenz des Thieres ist somit an das Vorhandensein von Sauerstoff geknüpft (Lebensluft), da mit dem Fehlen desselben die chemischen Processe der Oxydation einen Stillstand erleiden, die Quelle aller inneren und äusseren Leistungen des Organismus versiegt.

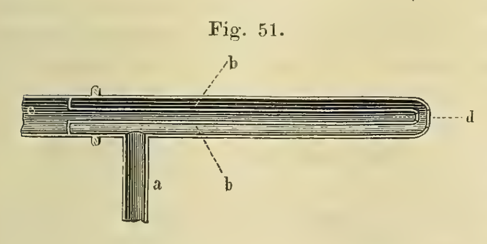
Einzelne Körper nehmen, wenn sie fein vertheilt sind, den Sauerstoff mit einer solchen Begierde auf, dass sie sich bis zur Entzündungstemperatur erhitzen und sich so selbst entzünden. Derartige Körper bezeichnet man als Pyrophore. Zu diesen Stoffen zählen z. B. das fein vertheilte Blei, das durch Wasserstoff aus Eisenoxyd reducirte Eisen, mit Oel durchzogene Wolle oder Baumwolle, feuchtes Holz oder Steinkohle, feuchtes Heu etc.

Anwendung: Die medicinische Anwendung des Sauerstoffs beschränkt sich auf ein directes Einathmen des reinen Gases, und auf den Gebrauch einer unter Anwendung von Druck bereiteten Lösung desselben in Wasser — Sauerstoffwasser, *Aqua oxygenata*. Bei weitem ausgedehnter ist dagegen die technische Verwendung des Sauerstoffs zur Erzielung intensiver Heiz- und Lichteffecte in Gestalt des sogenannten Knallgasgebläses.

Zur Erzeugung der Knallgasflamme unter Vermeidung von Explosionen ist es erforderlich, dass die Bestandtheile des Knallgases (2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff) sich erst unmittelbar vor der gemeinsamen Ausströmungsöffnung mischen. Dies wird bewerkstelligt, indem man die Gase aus getrennten Gasometern in den Daniell'schen Hahn (Fig. 51 a. f. S. zeigt den Durchschnitt) einströmen lässt. Durch das Ansatzrohr *a* tritt der Wasserstoff in das

weitere Rohr *b* ein und kann an der Spitze entzündet werden, lässt man nun von *c* her durch das in der Mitte von *b* befindliche engere Rohr *d* den Sauerstoff in die Wasserstoffflamme einströmen, so verkleinert dieselbe sich sofort unter so bedeutender Erhöhung der Verbrennungstemperatur, dass sogar Platin mit Leichtigkeit darin geschmolzen wird.

Fig. 51.



Lässt man die Knallgasflamme auf ein zugespitztes Stück Kreide wirken, so wird dasselbe zur Weissgluth erhitzt und verbreitet ein dem Auge unerträgliches, blendend weisses Licht, welches als Drummond'sches Kalklicht zu Beleuchtungszwecken Verwendung findet. An Stelle der Kreidestifte wendet man auch Stifte von reinem Aetzkalk (aus Marmor dargestellt), oder von Magnesia oder Zirkonerde an.

II. Activer Sauerstoff, Ozon.

Moleculargewicht 48, dreiwerthig.

Geschichtliches. Das Ozon wurde zuerst von Schönbein im Jahre 1840 als die Ursache des eigenthümlichen Geruches, welcher auftritt bei dem Durchschlagen der elektrischen Funken durch Luft oder Sauerstoff, erkannt und in seinen Eigenschaften näher untersucht.

Vorkommen. In kleinen, schwankenden Quantitäten in der Luft, namentlich nach Gewittern.

Darstellung. Im reinen Zustande ist das Ozon bisher nicht dargestellt, sondern stets gemischt mit grösseren oder geringeren Mengen von gewöhnlichem Sauerstoff. Dasselbe bildet sich:

1) Bei dem Durchschlagen elektrischer Funken durch Luft oder Sauerstoff, namentlich wenn reiner Sauerstoff in geeigneten Apparaten (Siemens' oder v. Babo's Ozonisationsröhren) längere Zeit der Einwirkung stark gespannter Elektricität ohne Funkenbildung, der sogenannten dunklen elektrischen Entladung, ausgesetzt wird.

2) Durch Aufbewahrung von Phosphor in feuchter Luft.

3) Durch Schütteln von Luft oder Sauerstoff mit Terpentinöl, oder anderen ätherischen Oelen. Dieselben haben namentlich unter dem Einflusse des Lichts die Eigenschaft sich mit Sauerstoff zu beladen und denselben zu ozonisiren, ohne sich damit chemisch zu verbinden. Kommen sie mit anderen leicht oxydirbaren Stoffen in Berührung, so geben sie das Ozon an dieselben ab, und rufen dadurch die für das letztere charakteristischen Erscheinungen hervor. Solche übertragende Körper nennt man Ozonträger. Aehnlich wirken fein vertheilte edle Metalle, z. B. das Gold, das Platin, und jedenfalls ist die stark oxydirende Wirkung derselben auf den durch sie verdichteten und dadurch ozonisirten Sauerstoff zurückzuführen. (Döbereiner's Feuerzeug.)

4) Ueberall da, wo Sauerstoff bei niederer Temperatur gebildet wird, so bei dem Uebergiessen von Kaliumbichromat oder von übermangansaurem Kalium mit Schwefelsäure, bei der Zerlegung von Baryumsuperoxyd durch Schwefelsäure etc.

5) Bei der Verdunstung des Wassers aus Salzlösungen; daher das Vorkommen von Ozon in der Seeluft, in der Nähe der Gradirwerke etc.

Eigenschaften. Das Ozon ist ein farbloses Gas von eigenthümlichem, phosphorartigem Geruche, welches im ganz verdünnten Zustande erfrischend, im weniger verdünnten bei längerem Einathmen stark reizend auf die Respirationsorgane wirkt. Von dem gewöhnlichen Sauerstoffe unterscheidet es sich weiter durch seine energischere Oxydationswirkung, indem es schon bei gewöhnlicher Temperatur auf alle mit Sauerstoff verbindbaren Körper einwirkt und dieselben in die höchsten Oxydationsstufen überführt. So wird Phosphor zu Phosphorpentoxyd, Schwefel, Schwefelwasserstoff, Schwefligsäureanhydrid zu Schwefelsäure, Manganoxydul zu Mangansuperoxyd, Ammoniak zu salpetersaurem Ammonium oxydirt. Metalle, welche durch gewöhnlichen Sauerstoff nicht verändert werden, wie Blei, Silber, Quecksilber, überziehen sich in einer feuchten Ozonatmosphäre mit einer Oxydschicht. Pflanzenfarben — Lackmus, Indigo — werden gebleicht; Miasmen und Fäulnisskeime zerstört; alkoholische Guajakharzlösung durch Oxydation gebläut, sowie Jodkaliumlösung in Kaliumhydroxyd und freies Jod zerlegt:

$$\underset{\text{Ozon}}{O^3} + \underset{\text{Jodkalium}}{2KJ} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O} = \underset{\text{Sauerstoff}}{O^2} + \underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{2KOH} + \underset{\text{Jod}}{J^2}$$

Rothes Lackmuspapier, mit Jodkaliumlösung befeuchtet, wird daher durch Ozon in Folge der Bildung von Kaliumhydroxyd gebläut, zum Unterschiede von Chlor und salpetriger Säure, welche diese Wirkung auf rothes, in der angegebenen Weise befeuchtetes Lackmuspapier, nicht ausüben, jedoch Jodkaliumstärkekleister ebenfalls bläuen. Die Reaction mit Jodkaliumstärkekleister dient zum qualitativen Nachweis des Ozons in der Atmosphäre, indem man der Jodkaliumlösung etwas Stärkekleister zusetzt, mit dieser Mischung, welche jede Spur des durch Ozon freigemachten Jodes durch eine intensive Blaufärbung anzeigt, Papierstreifen bestreicht und dieselben einige Zeit vor Licht geschützt der Luft aussetzt. Aus der stärkeren oder schwächeren Blaufärbung, die sich nach längerer oder kürzerer Zeit auf dem Papiere (durch Bildung blauer Jodstärke) bemerkbar macht, lässt sich dann ein Schluss auf die vorhandene Ozonmenge ziehen (Ozonometer). Auch aus der stärkeren oder schwächeren Braunfärbung, welche mit Thalliumoxydullösung getränktes Papier erleidet — Bildung von Thalliumoxyd —, kann man einen Schluss auf die Menge des vorhandenen Ozons ziehen. Chlor oder salpetrige Säure zeigen eine derartige Einwirkung auf Thalliumoxydullösung nicht (Unterschied der Ozonwirkung). Alle diese energischen Oxydationswirkungen finden eine Erklärung in der chemischen Natur des Ozons. Setzt man ein abgeschlossenes Volum Sauerstoff der dunklen elektrischen Entladung längere Zeit aus, so tritt eine Volumverminderung ein, welche vollständig wieder verschwindet, sobald das gebildete Ozon durch Erwärmung in gewöhnlichen Sauerstoff zurückverwandelt wird.

Es geht hieraus hervor, dass bei der Bildung des Ozons aus Sauerstoff eine Verdichtung von Sauerstoffmolecülen stattfinden muss, und zwar beträgt diese Contraction, wie genaue Versuche gezeigt haben, genau ein Drittel von dem Volum Sauerstoff, welches in Ozon verwandelt wurde. Drei Volume Sauerstoff werden somit zwei Volume Ozon liefern, oder drei Molecüle Sauerstoff geben zwei Molecüle Ozon.

Ist das specifische Gewicht des Sauerstoffs = 1,1056 (Luft = 1) = 16 (H = 1), so muss naturgemäss das des Ozons 1,6584 resp. 24 (H = 1) betragen, das Moleculargewicht also = 2 × 24 = 48 sein. Sind ferner in dem Molecüle des gewöhnlichen Sauerstoffs zwei Atome vorhanden, so ist das Ozon als dreiatomiger Sauerstoff zu charakterisiren, und die atomistische Molecularstructur beider Sauerstoffmodificationen folgende:

```
                          O
    O = O                /  \
                        O —— O
  Sauerstoff            Ozon.
```

Die Umwandlung des Sauerstoffs in Ozon geschieht daher nach der Gleichung:

$$3 O^2 = 2 O^3.$$

Dieses dritte in dem Ozonmolecüle vorhandene Sauerstoffatom ist nur lose an die beiden anderen gebunden, und hieraus erklärt sich einestheils die leichte Rückverwandlung des Ozons in gewöhnlichen Sauerstoff, welche schon bei längerer Berührung mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur, schneller durch Erhitzen auf 300^0 erfolgt, anderentheils die energisch oxydirende Wirkung des Ozons, indem jenes dritte Sauerstoffatom, um zur chemischen Action zu gelangen, nur eine äusserst geringe Anziehungskraft zu überwinden hat, sich also nahezu immer im *Status nascens* befindet.

Ozonwasser. Eine sehr verdünnte, wenig haltbare Lösung von Ozon ist in Gestalt von sogenanntem Ozonwasser zur arzneilichen Verwendung gekommen.

1 l Wasser löst bei 18^0 C. im Maximum 8,81 ccm = 0,0189 g Ozon, welche Menge jedoch nach dreitägiger Aufbewahrung bis auf die Hälfte, nach 15 Tagen bis auf Spuren von Ozon reducirt ist.

Prüfung.

1) Das in mit Glasstopfen gut verschlossenen Flaschen aufzubewahrende Ozonwasser muss den charakteristischen, phosphorartigen Geruch und Geschmack des Ozons besitzen.

2) Einige Gramme des Ozonwassers, je mit einem Tropfen verdünnter Lackmus- und Indigolösung schwach blau gefärbt, müssen die Färbung nach kurzer Zeit verschwinden lassen.

3) Verdünnter jodkaliumhaltiger Stärkekleister sowie verdünnte alkoholische Guajakharzlösung müssen auf Zusatz von Ozonwasser blau gefärbt werden.

4) [1]) Wasserstoffsuperoxyd. — Ozonwasser in einem Reagenzglase mit einem Tropfen einer verdünnten Auflösung von Kaliumbichromat, einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure versetzt und mit etwas Aether geschüttelt, darf denselben nicht blau färben. — Ozon bildet mit Wasser keine Spur von Wasserstoffsuperoxyd.

5) Unterchlorige Säure. — Eine Probe des Ozonwassers mit Salpetersäure angesäuert und mit salpetersaurer Silberlösung versetzt, darf keine starke Trübung oder Fällung erleiden.

6) Salpetrige Säure. — Der Verdampfungsrückstand einer kleinen Probe Ozonwasser darf keine saure Reaction zeigen, sowie eine kleine Menge desselben, der Destillation mit etwas Essigsäure unterworfen, bei Prüfung des Destillates mit etwas jodkaliumhaltigem Stärkekleister keine Blaufärbung erleiden.

Das früher als eine dritte Modification des Sauerstoffs betrachtete Antozon ist nur gewöhnlicher Sauerstoff, dem etwas Wasserstoffsuperoxyd beigemengt war.

Verbindungen des Sauerstoffs mit Wasserstoff.

H^2O	H^2O^2
Wasser	Wasserstoffsuperoxyd

Wasser: H^2O.

(**H**: 11,11, **O**: 88,89.)

Geschichtliches. Das Wasser wurde früher für einen einfachen Körper — ein Element — gehalten, bis 1780 Cavendish beobachtete, dass dasselbe das Verbrennungsproduct des Wasserstoffs sei, und Watt hieraus die Zusammengesetztheit des Wassers folgerte. 1783 wies Lavoisier sodann qualitativ und quantitativ die Zusammensetzung des Wassers aus Wasserstoff und Sauerstoff nach; die volumetrischen Beziehungen, dass in demselben 2 Vol. Wasserstoff mit 1 Vol. Sauerstoff vereinigt sind, lehrte erst Gay-Lussac im Jahre 1805 kennen.

Vorkommen. Das Wasser findet sich in der Natur in ungeheuren Mengen in den drei Aggregatzuständen; fest als Eis und Schnee; flüssig als Meer-, Fluss- und Quellwasser; dampfförmig in der Atmosphäre. Es ist dasselbe weiter ein wichtiger Bestandtheil aller pflanzlichen und thierischen Organismen.

Dieses natürlich vorkommende Wasser ist jedoch kein chemisch reiner Körper, sondern als eine Auflösung grösserer oder geringerer Mengen von festen und gasförmigen Bestandtheilen in Wasser zu betrachten.

Reindarstellung. Um reines Wasser darzustellen, wird das natürlich vorkommende der Destillation unterworfen (siehe *aqua destillata*). Dasselbe wird weiter erhalten durch directe Vereinigung von 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff mit Hülfe von feinvertheiltem Platin oder des elektrischen

---

[1]) Da Wasserstoffsuperoxyd, unterchlorige und salpetrige Säure dem Ozon ähnliche Reactionen geben, so sollen diese Körper dem Ozonwasser bisweilen zugesetzt sein.

Funkens, sowie als Verbrennungsproduct des Wasserstoffs und aller wasserstoffhaltigen Körper. Wasser entsteht ferner bei Einwirkung von Wasserstoff auf erhitzte Metalloxyde oder auf Körper, welche leicht ihren Sauerstoff abgeben, sowie als Nebenproduct bei den meisten chemischen Processen.

Eigenschaften. Das reine Wasser ist eine geschmack- und geruchlose Flüssigkeit, welche in kleinen Mengen farblos erscheint, in grösseren Mengen jedoch eine blaue Farbe besitzt. Dasselbe siedet unter Normaldruck von 760 mm bei 100° C. = 80° R = 212° F. und erstarrt bei 0° zu Eis. Es krystallisirt in Formen des hexagonalen Systems; ist ein schlechter Leiter für Wärme und Elektricität.

Wird Wasser von + 100° abgekühlt, so erleidet es in dem Maasse, wie sich die Temperatur erniedrigt, eine Volumverminderung, bis dasselbe bei + 4° (3,945°) seine grösste Dichtigkeit erlangt hat. Wird das Wasser noch weiter abgekühlt, so dehnt es sich wieder aus, bis es 0° erreicht hat und dann gefriert. Wird umgekehrt Wasser von 0° auf + 4° erwärmt, so findet eine Verminderung des Volums statt, bis es bei einer Temperatur von + 4° seine grösste Dichtigkeit erreicht hat, um dann darüber hinaus sich gleichmässig auszudehnen und schliesslich bei 100° sich in Dampf zu verwandeln. Diese Ausnahme vom Gesetze der Ausdehnung durch Wärme bedingt einestheils, dass das Eis einen grösseren Raum einnimmt als Wasser von + 4°, dass es also specifisch leichter sein und auf dem Wasser schwimmen muss (1 ccm Wasser von + 4° wiegt 1 g, 1 ccm Eis 0,94 g), anderentheils, dass mit Wasser vollständig gefüllte Gefässe beim Gefrieren zersprengt werden, und zwar mit einer Kraft, welche ausreichend ist, um grosse Felsmassen aus einander zu treiben und zu zerstückeln. Es spielt weiter diese scheinbar geringfügige Anomalie eine hervorragende Rolle in dem Haushalte der Natur, weil ohne sie Europa ebenso unbewohnbar sein würde, wie die äussersten Polarregionen. Werden unsere Gewässer im Winter abgekühlt, so sinken die erkalteten schweren Schichten zu Boden, während das weniger abgekühlte, mithin specifisch leichtere Wasser an die Oberfläche tritt, bis allmälig die Gesammttemperatur auf + 4° herabgesunken ist. Erfolgt jetzt eine weitere Abkühlung, so erleidet das abgekühlte Wasser wieder eine Ausdehnung, es wird specifisch leichter, bleibt also an der Oberfläche, bis es dann bei 0° erstarrt. Es kann somit die Eisbildung sich nur an der Oberfläche vollziehen, während unter dieser schlecht leitenden Eisdecke das Wasser noch eine Temperatur von + 4° hat. Wenn dagegen die Dichte des Wassers von + 4° bis 0° ebenfalls gleichmässig zunähme, so würde die ganze Wassermenge natürlich bis zum Gefrierpunkte abgekühlt werden, um dann bei 0° bis auf den letzten Tropfen zu einer Eismasse zu erstarren, welche unsere Sommerwärme nicht entfernt im Stande wäre aufzuthauen.

Bei vorsichtiger, vollkommen ruhiger Abkühlung kann die Temperatur des Wassers bis auf mehrere Grade unter 0° erniedrigt werden, ohne dass ein Gefrieren eintritt. Die geringste Erschütterung reicht

dann jedoch aus, um die Masse zum plötzlichen Erstarren zu bringen. Lösungen von Salzen gefrieren erst bei Temperaturen unter 0°, haben auch ein anderes Maximum der Dichtigkeit, als gewöhnliches Wasser.

Das specifische Gewicht des flüssigen Wassers ist bei + 4° = 1 (Einheit für Flüssigkeiten), das des dampfförmigen = 0,6234 (Luft = 1) oder = 9 (H = 1). Ein Liter Wasserdampf (auf 0° und 760 mm Druck reducirt) wiegt 0,8064 g.

Das Wasser verwandelt sich jedoch nicht allein bei der Siedehitze in Dampf, sondern es verdunstet von der Oberfläche aus auch schon bei gewöhnlicher Temperatur. Die Menge des sich so bildenden Wasserdampfes wird um so grösser sein, je höher die Temperatur, je niedriger der Druck, welcher auf dem verdunstenden Wasser lastet, und je geringer die Wasserdampfmenge ist, welche die Atmosphäre bereits aufgenommen hat. Selbst Eis erleidet eine Verdunstung. Der so der Atmosphäre beigemengte Wasserdampf übt einen Druck auf seine Umgebung aus, den man als Spannkraft oder Tension des Dampfes bezeichnet. Die Grösse dieses Drucks wird bemessen, indem man die Höhe der Quecksilbersäule angiebt, welche diesem Drucke das Gleichgewicht zu halten vermag. So beträgt die Tension des Wasserdampfes

bei	— 20° C =	0,927 mm,	bei	+ 20° =	17,391 mm
„	— 15° „ =	1,400 „	„	+ 25° =	23,550 „
„	— 10° „ =	2,093 „	„	+ 30° =	31,548 „
„	— 5° „ =	3,113 „	„	+ 40° =	54,906 „
„	0° „ =	4,600 „	„	+ 60° =	148,791 „
„	+ 5° „ =	6,534 „	„	+ 80° =	354,280 „
„	+ 10° „ =	9,165 „	„	+ 90° =	525,450 „
„	+ 15° „ =	12,699 „	„	+ 100° =	760,000 „ = 1 Atm.

Der Fähigkeit, viele Körper in grösserer oder geringerer Menge zu lösen, verdankt das Wasser seine Verwendung als gebräuchlichstes aller Lösungsmittel. Viele Salze enthalten, wenn sie sich aus wässeriger Lösung in Krystallen ausgeschieden haben, trotzdem sie vollkommen lufttrocken sind, so dass in und an denselben mit optischen Hülfsmitteln kein Wasser zu bemerken ist, ein oder mehrere Molecüle Wasser chemisch gebunden, welche diese Salze beim Erhitzen, bisweilen auch schon bei der längeren Aufbewahrung in trockner Luft verlieren. Solches Wasser nennt man Krystallwasser, da die Krystallform der betreffenden Körper durch diesen Wassergehalt bedingt wird und andererseits durch Verlust des letzteren dieselbe vollständig verloren geht. So enthält das krystallisirte kohlensaure Natrium (Soda) 62,93 Proc., das phosphorsaure Natrium 60,35 Proc. Krystallwasser. Wird dasselbe diesen Salzen durch Erhitzen entzogen, so verlieren sie die Krystallform, indem sie zu einem feinen Pulver zerfallen. Solche Körper, welche schon beim Verweilen an der Luft ihr Krystallwasser ganz oder theilweise abgeben, bezeichnet man als verwitternde.

Als Hydrat- oder Constitutionswasser bezeichnet man diejenige Menge chemisch gebundenen Wassers einer Verbindung, welche die Constitution derselben bedingt, durch dessen Verlust die Verbindung also eine tiefergehende Veränderung erleidet. Dem phosphorsauren Natrium (phosphorsauren Natron des Handels) kommt die Formel $Na^2HPO^4 + 12 H^2O$ zu, in demselben sind 12 Mol. Krystallwasser enthalten, nach deren Austreibung durch Erhitzen das Salz nur seine Krystallform einbüsst, immerhin aber noch phosphorsaures Natrium, Na^2HPO^4, verbleibt. Je 2 Mol. des so resultirenden wasserfreien Salzes enthalten jedoch noch 1 Mol. Hydrat- oder Constitutionswasser. Wird dieses der Verbindung durch Glühen noch entzogen, so erleidet dieselbe eine tiefergehende Veränderung, eine Aenderung ihrer Constitution, indem das phosphorsaure Natrium sich in das Natriumsalz einer anderen Säure, der Pyrophosphorsäure, verwandelt:

$2\,Na^2HPO^4$	=	H^2O	+	$Na^4P^2O^7$
Phosphorsaures Natrium		Wasser		Pyrophosphorsaures Natrium

Um das Wasser in nicht flüchtigen, festen Substanzen, etwa in Salzen oder Mineralen, nachzuweisen, bringt man dieselben im lufttrocknen Zustande in ein trocknes Reagenzglas und erhitzt sie darin bis zum schwachen Glühen. Das etwa vorhandene Wasser setzt sich alsdann an den kälteren Theilen des Glases in Gestalt eines Hauches oder in Form von Tropfen ab.

Soll die Bestimmung eine quantitative sein, so geschieht dieselbe bei Substanzen, welche eine erhöhte Temperatur vertragen, ohne dabei eine Veränderung zu erleiden, in der Weise, dass man dieselben lufttrocken zunächst fein zerreibt, das Pulver zwischen Fliesspapier presst und eine abgewogene Menge davon in einem Tiegel bei 100^0 oder höherer Temperatur in einem Trockenschranke (Fig. 53) einige Stunden trocknet. Der Gewichtsverlust ist gleich der Menge des verlorenen Wassers. Bei beständigen Verbindungen kann der Verlust an Wasser auch durch Glühen ermittelt werden. Bei leicht zersetzbaren Substanzen wird das Wasser als solches zur directen Wägung gebracht, indem man dieselben in einem trocknen Luftstrome erhitzt und das entweichende Wasser in einem gewogenen Chlorcalciumrohre auffängt.

Je nach der grösseren oder geringeren Reinheit unterscheidet man folgende Wässer:

I. Destillirtes Wasser (*aqua destillata*).

Da die *Pharmacopoea germanica* ein destillirtes Wasser, welches kleine Spuren von Kohlensäure und Ammoniak enthält, gestattet, so kann zum pharmaceutischen Gebrauche das bei der Heizung von Dampfapparaten und Dampfentwicklern als Nebenproduct gewonnene Wasser Verwendung finden.

Behufs Gewinnung eines ammoniakfreien und möglichst kohlensäurearmen destillirten Wassers wird ammoniakfreies Wasser (Quell- oder Brunnenwasser) in einer geräumigen, bis zu $^2/_3$ gefüllten kupfernen Blase der Destillation auf directem Feuer unterworfen. Das Destillat, welches anfangs Kohlensäure und kleine Mengen flüchtiger Chlorverbindungen enthält, wird so lange verworfen als 1) eine Probe desselben durch einige Tropfen Bleiessig noch eine starke weisse Trübung erleidet, und 2) in einer anderen Probe nach Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure und salpetersaurer Silberlösung noch eine Opalisirung

sich bemerkbar macht. Die hierauf übergehenden $^5/_{10}$ bis $^6/_{10}$ der Gesammtmenge sind vor Staub geschützt als reines destillirtes Wasser aufzufangen. Aus Regen- oder Flusswasser kann das stets vorhandene Ammoniak durch Zusatz von etwas Alaun zurückgehalten werden.

Eigenschaften. Reines destillirtes Wasser bildet eine vollständig farb-, geruch- und geschmacklose, neutrale klare Flüssigkeit, welche ohne eine Spur eines Rückstandes zu hinterlassen sich verflüchtigen muss. (Eindampfen in einem Glas- oder Platinschälchen.) Die weitere Reinheit ergiebt sich durch folgende Prüfung.

1) Kohlensäure. Auf Zusatz einiger Tropfen Bleiessig zu einer Probe des zu untersuchenden destillirten Wassers darf nur eine schwache Trübung, durch Vermischen desselben mit einem gleichen Volum Kalkwasser dagegen keine Trübung eintreten.

2) Schwefelsäure. Mit Salzsäure angesäuert und Chlorbaryumlösung versetzt, entstehe selbst nach längerer Zeit keine Trübung.

3) Chlor. Mit Salpetersäure und salpetersaurem Silber versetzt zeige sich keine Opalisirung.

4) Metalle. 100 g bis auf 10 bis 20 g eingedampft, werden mit einem gleichen Volum gesättigten Schwefelwasserstoffwassers versetzt, oder besser durch Einleiten mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt. Es darf weder Trübung noch Färbung eintreten, selbst auch nicht nach dem Hinzufügen von etwas Ammoniak.

5) Salpetersäure. (Salpetersaures Ammoniak.)

a. 10 bis 20 g Wasser werden mit 1 bis 2 g reiner concentrirter Schwefelsäure und einem Tropfen verdünnter Indigolösung versetzt: die eingetretene Blaufärbung darf beim Erhitzen auf 90 bis 100° nicht verschwinden.

b. 10 bis 20 g Wasser werden in einem Reagenzglase mit 1 bis 2 g Brucinlösung (Brucinum pur. 1,0, Acid. sulfuric. dil. 5,0, Aqua q. s. ad 1000,0) gemischt und vorsichtig durch Eingiessen längs der Wandung des Glases mit einem gleichen Volum reiner Schwefelsäure geschichtet. An der Berührungsfläche darf keine rothe Zone sich bemerkbar machen (s. auch Salpetersäurenachweis unter Salpetersäure).

6) Ammoniak. 10 bis 20 g Wasser dürfen auf Zusatz von 5 bis 6 Tropfen des Nessler'schen Reagenzes[1]) gar nicht oder doch nur sehr wenig blassgelb gefärbt werden. Jede Spur von freiem oder gebundenem Ammoniak macht sich in der betreffenden Flüssigkeit nach Zusatz einiger Tropfen dieses Reagenzes durch eine mehr oder minder intensive Gelbfärbung, veranlasst durch die Ausscheidung eines basischen Quecksilberammoniumjodids von braungelber Farbe, bemerkbar, namentlich wenn man durch eine hohe Flüssigkeitsschicht gegen einen weissen Untergrund sieht:

$$4\,(HgJ^2 + KJ) + 2\,NH^3 + 6\,KHO = 2\,(HgJNH^2 + HgO) + 10\,KJ + 4\,H^2O$$

Quecksilberjodidjodkalium + Ammoniak + Kaliumhydroxyd = Quecksilberammoniumjodidquecksilberoxyd + Jodkalium + Wasser

---

[1]) In eine Auflösung von 2,0 Jodkalium in 5,0 Wasser wird so lange in kleinen Portionen rothes Quecksilberjodid eingetragen, bis dasselbe nicht mehr gelöst wird, sodann wird derselben noch 20,0 Wasser und 30 cbcm = 40 g Liq. Kali caustici (13,4 Kali caustic. fus. 26,6 Wasser) zugefügt und die Flüssigkeit nach dem Absetzen durch Asbest filtrirt. Dieselbe ist in mit Glasstopfen verschlossenen Gefässen vor Licht geschützt aufzubewahren.

7) Organische Substanz. 100,0 Wasser werden mit 1 bis 2,0 reiner concentrirter Schwefelsäure versetzt und auf 80 bis 90° erwärmt, es bedarf dann nur des Zusatzes sehr weniger Tropfen einer Auflösung von übermangansaurem Kalium (1 : 1000), um bei Abwesenheit von mehr als Spuren organischer Substanzen, eine bleibende Rothfärbung hervorzurufen. Spuren organischer Materie finden sich in jedem destillirten Wasser, es müsste denn dasselbe nach Zusatz von übermangansaurem Kalium aus Glasretorten destillirt worden sein.

II. Trinkwasser. (Quell- und Brunnenwasser.)

Für die Beurtheilung der Brauchbarkeit eines natürlich vorkommenden Wassers als Trinkwasser sind folgende Eigenschaften maassgebend:

1) Ein gutes Trinkwasser ist, frisch geschöpft, klar, farb- und geruchlos, letzteres auch dann, wenn dasselbe erwärmt wird.

2) Der Geschmack ist in Folge des Gehaltes an freier Kohlensäure erfrischend, nicht fade und weichlich.

3) Die Temperatur desselben schwanke nur um 4 bis 6°. Als die geeignetste ist eine Temperatur von 9 bis 12° anzusehen.

4) Es sei vollkommen frei von Ammoniak, salpetrigsauren Salzen, Schwefelwasserstoff, leimartigen Substanzen, Pilzen, Bacterien etc.

5) Ausser kleinen Spuren von Eisen sei es frei von Metallen.

6) Die Gesammtmenge der darin gelösten (anorganischen und organischen) Substanzen, welche sich im Wesentlichen aus chlorwasserstoffsauren, schwefelsauren und kohlensauren Salzen des Calciums, Magnesiums, Kaliums und Natriums zusammensetzen, neben kleinen Mengen salpetersaurer Salze und organischer Substanz, halte sich möglichst innerhalb nachstehender Grenzzahlen.

Der Gesammtrückstand bei der Verdampfung von 1 l = 1000 ccm Wasser überschreite 0,5 g nicht erheblich. Die Mengen der darin enthaltenen übrigen Substanzen schwanken folgendermaassen[1]:

Organ. Substanz . . .	0,03	bis	0,05 g
Salpetersäure (N^2O^5) . .	0,004	„	0,01 „
Chlor (Cl)	0,008	„	0,05 „
Schwefelsäure (SO^3) . . .	0,063	„	0,09 „

Die Gesammthärte übersteige 18 deutsche Härtegrade nicht.

Prüfung.

A. Qualitativ.

1) Ammoniak und Ammoniakverbindungen. 50,0 des zu untersuchenden Wassers werden in einem 2 bis 3 cm weiten Cylinder von weissem

[1]) Nach E. Reichardt in 1000 Theilen:

Gesammtrückstand . . .	0,5
Organ. Substanz	0,01 bis 0,05
Salpetersäure	0,004
Chlor	0,008
Schwefelsäure	0,063.

Glase mit 1 bis 2,0 Nessler'schem Reagenz versetzt. Jede Spur von Ammoniak macht sich sofort durch eine mehr oder minder intensive Gelbfärbung bemerkbar (s. *aqua destillata*).

2) Salpetrigsaure Salze. a. 50,0 Wasser werden mit 1 bis 2,0 verdünnter, chemisch reiner Schwefelsäure (1 : 5) gemischt und hierzu etwas Jodkaliumstärkekleister gegeben (1,0 jodsäurefreies Jodkalium auf 500,0 Kleister, aus 20,0 Amylum bereitet); es darf weder sofort noch nach 5 bis 10 Minuten eine merkliche Blaufärbung eintreten, veranlasst durch gebildete Jodstärke. Die salpetrige Säure bewirkt eine Abscheidung von Jod, welche durch die Stärke angezeigt wird. b. Noch geeigneter als vorstehende directe Prüfung des fraglichen Trinkwassers[1]) ist die, dass man circa 100 g des letzteren mit Essigsäure ansäuert und in einer Glasretorte der Destillation unterwirft. Die salpetrige Säure findet sich dann in dem Destillate und kann nach a. erkannt werden. Es beruht diese Reaction auf der Fähigkeit der durch die Schwefelsäure resp. Essigsäure freigemachten salpetrigen Säure, aus Jodkalium Jod abzuscheiden, welches dann in den geringsten Spuren sich durch Bildung blauer Jodstärke anzeigt:

$$2\,HNO^2 + 2\,KJ = 2\,J + 2\,NO + 2\,KOH$$

Salpetrige Säure — Jodkalium — Jod — Stickoxyd — Kaliumhydroxyd

c. 50 ccm Wasser werden in einem Cylinder mit 1 bis 2 ccm verdünnter Schwefelsäure (s. o.) und 1 ccm einer Lösung von Metadiamidobenzol, $C^6H^4{NH^2 \atop NH^2}$ versetzt (5,0 Metadiamidobenzol auf 1 l Wasser, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert); es trete weder sofort noch nach 5 bis 10 Minuten eine Gelbfärbung ein:

$$2\,C^6H^8N^2 + HNO^2 = C^{12}H^{13}N^5 + 2\,H^2O$$

Metadiamidobenzol — Salpetrige Säure — Triamidoazobenzol — Wasser

$^1/_{10}$ mg salpetrige Säure in 1 l Wasser kann noch deutlich erkannt werden.

3) Schwefelwasserstoff. a. Ausser durch den Geruch lassen sich besonders kleine Mengen von Schwefelwasserstoff dadurch nachweisen, dass man 500 bis 1000 g des betreffenden Wassers in eine Flasche thut, und zwischen Kork und Flasche ein Stück Papier, welches mit verdünntem Bleiessig getränkt ist, einklemmt. Ist Schwefelwasserstoff in dem Wasser vorhanden, so schwärzt sich das Bleipapier beim langen Verweilen in der über dem Wasser befindlichen Atmosphäre (Schwefelblei). Gelindes Erwärmen des Wassers beschleunigt die Reaction. b. 100,0 Wasser sind zunächst in einem weissen Glascylinder schwach mit Salmiakgeist alkalisch zu machen, und dann 1 bis 2,0 einer frisch bereiteten Auflösung von Nitroprussidnatrium (s. organ. Theil) in Wasser (1 : 100) hinzuzufügen. Es darf weder sofort, noch nach einiger Zeit eine blauviolette, namentlich beim Hindurchsehen durch die hohe Flüssigkeitsschicht gegen ein weisses Papier deutlich hervortretende Färbung sich bemerkbar machen.

4) Leimartige Substanzen. Um leimartige Stoffe zu erkennen, benutzt man eine Auflösung von 1 Thl. Tannin in 3 Thln. Wasser und 1 Thl. Alkohol. 200,0 Wasser mit 10,0 einer solchen Auflösung in einem verschliessbaren Cylinder versetzt, müssen wenigstens 5 bis 6 Stunden lang klar bleiben. Leim etc. würde durch die Gerbsäure in Gestalt grauer gallertartiger Flocken abgeschieden werden.

5) Pilze, Bacterien sowie überhaupt organisirte Wesen sind nur mit Hülfe starker mikroskopischer Vergrösserung zu entdecken, indem man einen

---

[1]) Auch Eisenoxydsalze veranlassen eine Blaufärbung des Jodkaliumstärkekleisters.

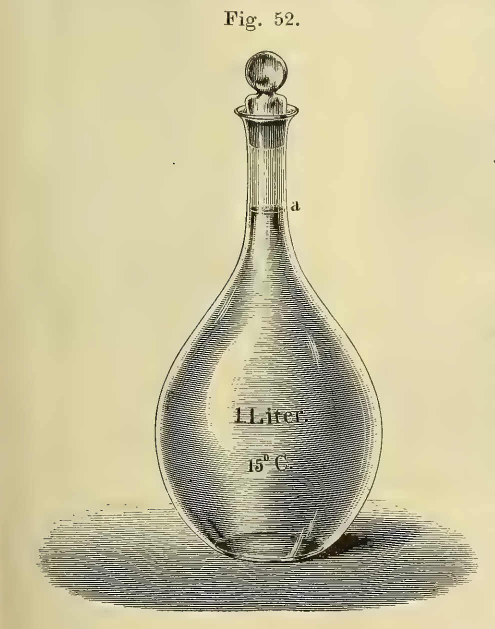
Tropfen des zu untersuchenden Wassers der directen mikroskopischen Prüfung unterwirft, oder mehrere Tropfen nach einander vorsichtig auf dem Objectglase eintrocknen lässt.

6) Metalle. 1 l Wasser wird zunächst in einer gut glasirten Porcellan- oder Platinschale bis auf ungefähr 100 ccm eingedampft, nach dem Erkalten mit Salzsäure angesäuert, in einen 2 bis 3 cm weiten Cylinder von weissem Glase gebracht und mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt. Es darf sich weder eine Färbung noch Fällung bemerkbar machen. (Blei und Kupfer machen sich durch Braunfärbung, namentlich gegen weisses Papier betrachtet, kenntlich.) Auch auf Zusatz von Ammoniak darf sich nur eine sehr geringe grünliche Färbung, von einer Spur Eisen herrührend, zeigen.

B. Quantitativ.

1) Gesammtrückstand. Ein Literkolben (Fig. 52) wird mit dem frisch geschöpften Wasser bis zur Marke *a* genau gefüllt und der Inhalt unter allmäligem Nachgiessen (der untere Rand des Ausgusses ist mit einer Spur Fett zu bestreichen, um das Herabfliessen von Tropfen zu vermeiden, und das Ausgiessen längs eines an jene Stelle angehaltenen Glasstabes auszuführen) in einem gewogenen grösseren Porcellan- oder Platintiegel oder einem mittelst Deckels verschliessbaren Glas-, Platin- oder Porcellanschälchen vor Staub geschützt, zur Trockne eingedampft. Der so verbleibende Rückstand ist sodann noch einige Stunden bei einer Temperatur von 150 bis 160^0 in einem Trockenkasten (Fig. 53, a. f. S) bis zum constanten Gewichte zu trocknen, und die so schliesslich sich ergebende Gewichtszunahme des mit dem Deckel verschlossenen, im Exsiccator erkalteten Tiegels oder Schälchens als Gesammtrückstand eines Liters des fraglichen Wassers zu notiren.

Fig. 52.



2) Organische Substanz. Zur Bestimmung der organischen Substanz im Wasser sind verschiedene Methoden im Gebrauch, von denen nur eine ihrer leichten Ausführbarkeit und der dabei erzielten annähernd genauen Resultate wegen hier Erörterung finden mag. Es ist dies die Methode von Trommsdorff, welche auf der durch die organische Substanz bewirkten Reduction und der hierdurch bedingten Entfärbung des übermangansauren Kaliums in alkalischer Lösung beruht. Zu diesem Behufe muss man folgende Lösungen von genau bekanntem Gehalte der betreffenden Stoffe — sogenannte Normallösungen oder titrirte Lösungen — haben:

a. Eine Lösung von 0,63 g chemisch reiner krystallisirter Oxalsäure $\left(\begin{matrix}COOH\\ |\\ COOH\end{matrix} + 2\,H^2O\right)$ in 1 Liter Wasser.

b) Eine dieser Oxalsäurelösung entsprechende Lösung von übermangansaurem Kalium 0,316 oder abgerundet 0,32 g im Liter.

Kommt Oxalsäure bei Gegenwart von Schwefelsäure mit übermangansaurem Kalium in Berührung, so wird letzteres zersetzt und entfärbt nach folgender Gleichung:

$$5\left(\begin{matrix}COOH\\ | \\ COOH\end{matrix} + 2\,H^2O\right) + K^2Mn^2O^8 + 4\,H^2SO^4 = 2\,MnSO^4$$

Krystall. Oxalsäure 630	Uebermangansaures Kalium 316	Schwefelsäure	Schwefelsaures Mangan

$$+ \; 2\,KHSO^4 + 10\,CO^2 + 18\,H^2O$$

Saures schwefelsaures Kalium	Kohlensäureanhydrid	Wasser

630 Gew.-Thle. Oxalsäure zersetzen also 316,0 Gew.-Thle. übermangansaures Kalium.

0,63	=	0,316
1 l = 1000 ccm Lösung	=	1 l = 1000 ccm Lösung
1 ccm Oxalsäurelösung	=	1 ccm übermangans. Kal. Lösung (Chamäleonlösung)

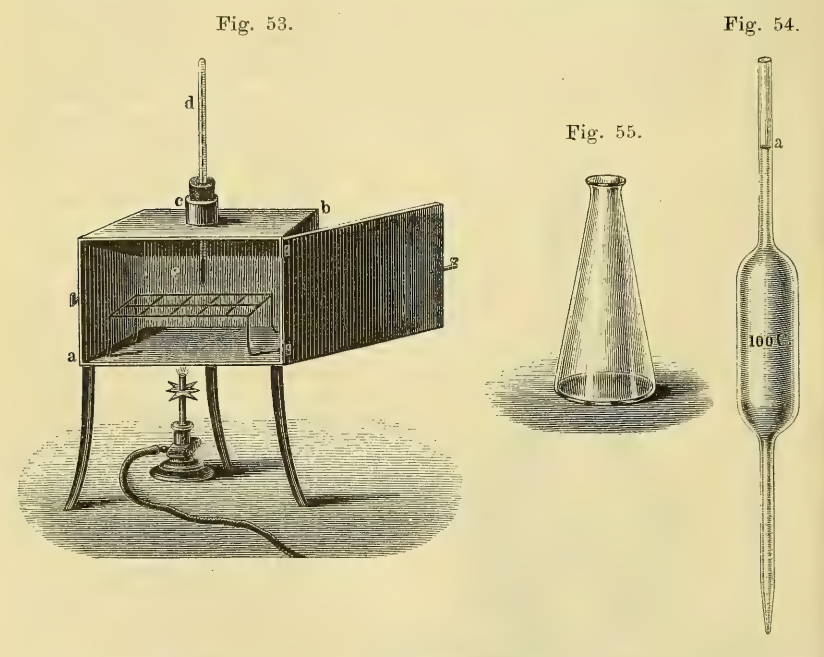


Fig. 53. Fig. 54. Fig. 55.

Der Gehalt der beiden Lösungen ist also so gewählt, dass die in 1 ccm der einen enthaltene Gewichtsmenge gerade die in 1 ccm der anderen enthaltene zersetzt.

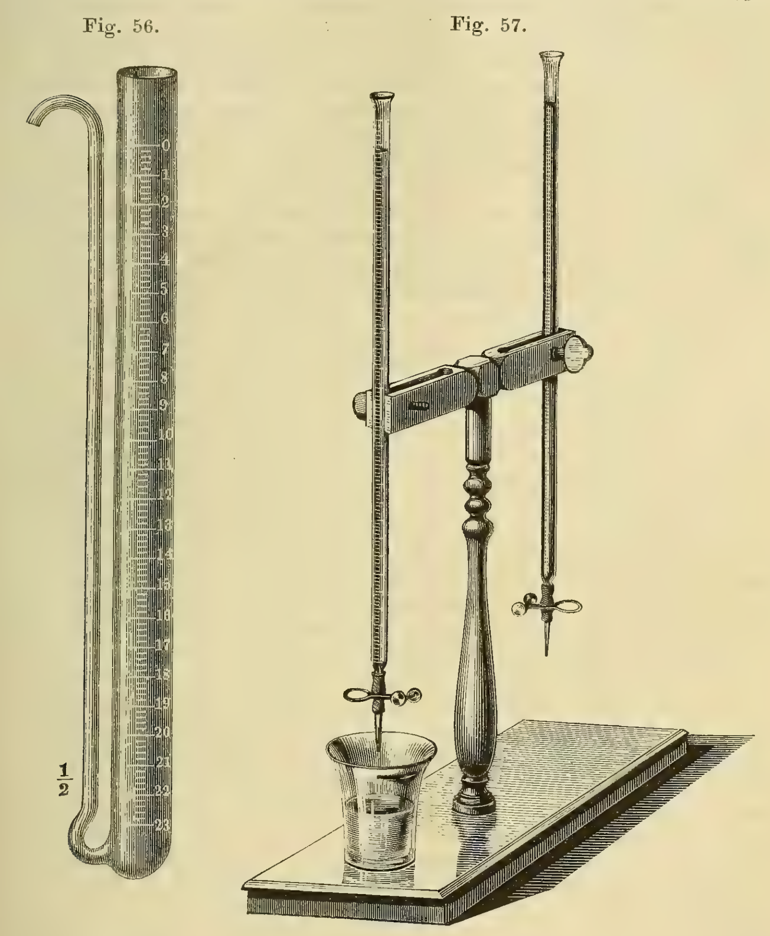
Weiter sind erforderlich:

c) Eine Natronlauge, aus 1 Thl. chemisch reinem geschmolzenem Natriumhydrat — aus reinstem kohlensaurem Natrium und gebranntem Marmor (siehe Natriumhydroxyd) bereitet — in 2 Thln. destillirten Wassers dargestellt.

d) Eine verdünnte Schwefelsäure aus 3 Vol. destillirten Wassers und 1 Vol. chemisch reiner Schwefelsäure bereitet.

Zur Ausführung der Untersuchung selbst werden 100 ccm des betreffenden Wassers durch Aufsaugen in eine Pipette (Fig. 54) bis genau zur Marke *a* abgemessen, dasselbe in einer Kochflasche (Fig. 55) oder in deren Ermangelung in einem mit Uhrglas bedecktem Becherglase oder gewöhnlichem Kolben mit $^1/_2$ ccm

Fig. 56. Fig. 57.



obiger Natronlauge und 10 ccm obiger Chamäleonlösung ungefähr 10 Minuten lang gekocht. Nach dem Erkalten der stark rothgefärbten Flüssigkeit auf 70 bis 80° werden derselben 5 ccm obiger Schwefelsäure und 10 ccm obiger Oxalsäurelösung zugesetzt. Die hierdurch zunächst gelblich gefärbte Flüssigkeit wird nach einigen Augenblicken wasserhell und wird dann durch vorsichtiges Zutröpfeln aus einer in Zehntelcubikcentimeter getheiten Gay Lussac'schen oder sogenannten Chamäleonbürette (Fig. 56) mit soviel der obigen Chamäleonlösung versetzt, dass eben eine dauernde Rosafärbung — am besten beim Hin-

durchsehen gegen ein weisses Papier zu bemerken — eintritt. Die hierzu erforderlich gewesene Anzahl von Cubikcentimetern ist zu notiren, da sie gleich derjenigen ist, welche anfänglich zur Oxydation der organischen Substanz gedient hatte. Es ergiebt sich dies sehr einfach nach folgender Erwägung: Angenommen, es wären beim Kochen der 100 ccm Wasser mit $^1/_2$ ccm Natronlauge und 10 ccm Chamäleon von letzterem 4 ccm zur Zerstörung der organischen Substanz verbraucht worden, so würden 6 ccm unverändert geblieben sein; wurden jetzt 10 ccm Oxalsäurelösung und 5 ccm Schwefelsäure zugesetzt, so mussten 10 minus 6 ccm = 4 ccm Oxalsäurelösung intact bleiben, da 6 ccm derselben jene noch unzersetzt vorhandenen 6 ccm Chamäleon zerstörten. Um schliesslich die Flüssigkeit wieder eben rosa zu färben, werden mithin wieder 4 ccm Chamäleon zufliessen müssen, entsprechend den vorhandenen 4 ccm Oxalsäurelösung, also genau das nämliche Quantum, welches anfangs zerstört worden war.

Will man nun aus der verbrauchten Menge übermangansaurer Kaliumlösung — also z. B. jenen 4 ccm — die Menge der organischen Substanz berechnen, so hat man zunächst die in jenen 4 ccm enthaltene Gewichtsmenge von übermangansaurem Kalium nach der Gleichung:

$$1000 : 0,316 = 4 : x$$

zu berechnen, es würde sich dabei ergeben:

$$x = 0,001264 \text{ g übermangansaures Kalium.}$$

Nach den Ermittelungen von Kubel entspricht 1 Thl. übermangansaures Kalium 5 Thln. organischer Substanz, es würden also jene 0,001264 g gleich sein 0,00632 g organischer Substanz, oder 100 ccm Wasser enthielten 0,00632 g organische Substanz, 1000 ccm Wasser enthielten daher 0,0632 g organische Substanz.

Waren mehr als 4 ccm Chamäleonlösung zur Zerstörung der organischen Substanz erforderlich gewesen, so muss ein zweiter Versuch mit entsprechend mehr Chamäleon, Natronlauge und weiter Oxalsäure und Schwefelsäure ausgeführt werden, denn soll die Methode in den Grenzen einer annähernden Genauigkeit bleiben, so ist erforderlich, dass nur $^1/_3$ der zugesetzten Chamäleonlösung reducirt werde, also ein Ueberschuss von $^2/_3$ vorhanden sei.

Ungleich genauer als das Verfahren von Trommsdorff ist das von Frankland. Nach letzterem dampft man 2 bis 3 l Wasser mit 30 bis 45 ccm gesättigter Lösung von schwefliger Säure — zur Zerlegung der kohlensauren, salpetersauren und salpetrigsauren Salze — zur Trockne ab, mischt den zerriebenen Rückstand mit reinem Kupferoxyd und bestimmt den Kohlenstoffgehalt des ersteren in einem kohlensäurefreien Luftstrome mittelst Elementaranalyse (s. unter organ. Theil).

3) Salpetersäure. Die Salpetersäure im Wasser lässt sich leicht mit genügender Genauigkeit nach den Angaben von Marx mittelst einer titrirten Indigolösung, deren Farbe durch freie Salpetersäure unter geeigneten Bedingungen gestört wird, bestimmen. Zu diesem Behuf bedarf es folgender Lösungen:

a. einer verdünnten Auflösung von Indigo, welche man bereitet, indem einige Gramme besten Indigos in einem Porcellanmörser gepulvert und in der 2- bis 3fachen Menge rauchender Schwefelsäure durch Anreiben gelöst werden. Die Lösung wird sodann mit Wasser stark verdünnt und nach dem Absetzen filtrirt;

b. einer Lösung von 1,870 g reinem getrocknetem salpetersaurem Kalium auf 1 l Wasser. 1 ccm dieser Lösung entspricht 0,001 N^2O^5 (Salpetersäureanhydrid), da sich verhalten

$$2\,KNO^3 : N^2O^5 = 1{,}870 : x$$
$$202 \qquad 108$$
$$x = 1{,}000\ N^2O^5$$
$$1000\ \text{ccm Salpeterlösung} = 1{,}000\ N^2O^5$$
$$1\ \text{ccm Salpeterlösung} = 0{,}001\ N^2O^5$$

Um gegen diese dem Gehalte an N^2O^5 nach bekannte Salpeterlösung, die Indigolösung einzustellen, verdünnt man in einem Becherglase von weissem Glase 1 ccm der Salpeterlösung mit 49 ccm destillirtem Wasser, und fügt dann unter Umrühren auf einmal 100 ccm chemisch reiner Schwefelsäure zu. Zu dieser sehr heissen Mischung, welche man zur besseren Farbenerkennung auf ein Stück weisses Papier gestellt hat, lässt man aus einer in Zehntelcubikcentimeter getheilten Bürette (s. Fig. a. v. S.) unter Umrühren so lange Indigolösung zufliessen, bis die blaue Farbe nicht mehr verschwindet und die Flüssigkeit eine deutlich bläulich grüne Färbung angenommen hat. Hat man in dieser Weise das Verhältniss zwischen Indigolösung und Salpetersäure ermittelt, so verdünnt man erstere soweit, dass 4 bis 5 ccm derselben jenem 1 ccm Salpeterlösung, oder 0,001 N^2O^5 entsprechen. Behufs Erzielung übereinstimmender Resultate ist es erforderlich, die Indigolösung möglichst schnell und mit einem Male zu der unmittelbar zuvor bereiteten Schwefelsäuremischung fliessen zu lassen, auch ist es nothwendig, namentlich bei der Einstellung der Indigolösung, wenigstens 2 bis 3 Bestimmungen auszuführen, von denen die erste nur zur Orientirung über das ungefähr zu verbrauchende Quantum Indigolösung dient, während der zweite und dritte Versuch, bei denen man gleich mit einem Male nahezu das ganze erforderliche Quantum unter Umrühren zufliessen lässt und nur die letzten Zehntelcubikcentimeter tropfenweise bis zur dauernden Färbung zugiebt, zur eigentlichen Bestimmung dient.

Das Verhältniss zwischen Salpetersäure und Indigolösung wird dann auf dem Gefässe der letzteren in der Weise notirt, dass man angiebt, wie viel Cubikcentimeter derselben 1 ccm Salpeterlösung $= 0{,}001\ N^2O^5$ entsprechen. Die Indigolösung ist vor Licht geschützt aufzubewahren. Soll nun in einem Wasser die Salpetersäure quantitativ bestimmt werden, so versetzt man 50 ccm des ersteren in einem Becherglase unter Umrühren mit 100 ccm chemisch reiner concentrirter Schwefelsäure, und lässt dann zu dieser heissen Mischung unter Umrühren mit einem Glasstabe aus der Bürette Indigolösung bis zur dauernden bläulich grünen Färbung zufliessen. Auch hier sind, wie oben erörtert, wenigstens zwei Bestimmungen auszuführen. Bei der ersten Bestimmung ermittelt man möglichst annähernd die Menge der zu verbrauchenden Indigolösung, setzt diese dann bei der zweiten Bestimmung auf einmal zu der heissen Schwefelsäuremischung zu, und lässt schliesslich nur die letzten Zehntelcubikcentimeter tropfenweise bis zur dauernden Färbung zufliessen.

Stellt sich bei der quantitativen Bestimmung heraus, dass die angewandten 50 ccm Wasser mehr als 5 bis 6 mg N^2O^5 enthalten, so ist von demselben entsprechend weniger zur Untersuchung zu verwenden, und es dann mit reinem destillirtem Wasser bis auf 50 ccm zu verdünnen.

Die Berechnung der Resultate ist sehr einfach. Hat man auf 50 ccm Wasser z. B. 8 ccm Indigolösung, von der 4,7 ccm $= 0{,}001\ N^2O^5$ sind, gebraucht, so findet man die denselben entsprechende Salpetersäuremenge nach dem Ansatze:

$$4{,}7 : 0{,}001 = 8 : x$$
$$x = 0{,}001702\ N^2O^5$$

50 ccm des Wassers enthalten also 0,001702 N^2O^5
1000 ccm = 0,03404 N^2O^5

Die nach der vorstehenden Bestimmungsmethode ermittelten Werthe sind ungenaue, wenn das zu prüfende Wasser sehr beträchtliche Mengen von leicht oxydirbaren organischen Substanzen enthält. Der nachtheilige Einfluss derselben lässt sich meist nahezu durch vorherige Oxydation mittelst übermangansaurer Kaliumlösung beseitigen. Zu diesem Behufe versetzt man 100 ccm des zu prüfenden Wassers mit $\frac{1}{2}$ ccm reiner Natronlauge, und erhitzt mit einer überschüssigen Menge von übermangansaurer Kaliumlösung 10 Minuten lang zum Kochen. Nach dem Erkalten der noch roth gefärbten Mischung auf 70 bis 80^0, säuert man dieselbe mit verdünnter Schwefelsäure an, fügt hierauf Oxalsäurelösung bis zur Entfärbung zu, und titrirt schliesslich mit Chamäleonlösung bis zur schwachen Rosafärbung (s. S. 108). Die gesammte Flüssigkeit werde nach dem Erkalten bis auf 200 ccm verdünnt, und hiervon 50 ccm, entsprechend 25 ccm des ursprünglichen Wassers, zur Bestimmung der Salpetersäure angewendet.

4) Chlor. Die quantitative Bestimmung des Chlors kann sowohl auf gewichtsanalytischem, als auch auf maassanalytischem Wege ausgeführt werden.

a. Gewichtsanalytisch. Diese Bestimmungsmethode beruht auf der Fällbarkeit der löslichen Chlorverbindungen in salpetersaurer Lösung durch salpetersaures Silber in Gestalt von Chlorsilber, z. B.:

NaCl	+	$AgNO^3$	=	AgCl	+	$NaNO^3$
Chlornatrium		Salpetersaures Silber		Chlorsilber		Salpetersaures Natrium

Je nach der Menge des vorhandenen Chlors werden 500 bis 1000 ccm Wasser in einem Becherglase, ohne vorheriges Eindampfen, mit Salpetersäure angesäuert und mit so viel salpetersaurer Silberlösung versetzt, als noch eine Fällung von Chlorsilber eintritt. Letzteres wird nach dem vollständigen Absetzen auf einem Filter von bekanntem Aschengehalt gesammelt, mit destillirtem Wasser ausgewaschen, bis im Filtrat auf Zusatz von Salzsäure keine Opalisirung mehr zu bemerken ist, und getrocknet. Das getrocknete Chlorsilber ist sodann möglichst vollständig von dem Filter abzulösen, in einen gewogenen Porcellantiegel zu bringen und vereint mit der durch Verbrennen des Filters auf dem Tiegeldeckel oder in einer Platinspirale erhaltenen Filterasche mit 2 bis 3 Tropfen Salzsäure und ebenso viel Salpetersäure zu durchfeuchten, um das theilweise durch die Einwirkung des Lichtes reducirte Chlorsilber vollständig wieder darin überzuführen. Nachdem die überschüssige Säure durch vorsichtiges Erhitzen verjagt und sodann das Chlorsilber bis zum ruhigen Schmelzen erhitzt worden ist, wird dasselbe nach dem Erkalten im Exsiccator gewogen. Die Berechnung des Chlors ergiebt sich leicht nach folgendem Ansatz: Angenommen, 1000 ccm Wasser haben nach Abzug der Filterasche 0,35 Chlorsilber ergeben, so verhält sich:

$$\underset{143,5}{AgCl} : \underset{35,5}{Cl} = 0,35 : x$$

$$x = 0,0865 \text{ Cl.}$$

b. Maassanalytisch. Die Bestimmung des gebundenen Chlors in neutraler Lösung nach Mohr beruht auf der Eigenschaft einer Auflösung von salpetersaurem Silber, bei Gegenwart von chromsaurem Kalium zunächst alle Chlorverbindungen als Chlorsilber abzuscheiden, und erst nachdem die letzte Spur davon gefällt ist, rothes, durch die Färbung erkennbares chromsaures Silber zu bilden. Nachfolgende beiden Gleichungen versinnlichen den Vorgang:

NaCl	+	$AgNO^3$	=	AgCl	+	$NaNO^3$
Chlornatrium		Salpetersaures Silber		Chlorsilber		Salpetersaures Natrium

K^2CrO^4	+	$2AgNO^3$	=	Ag^2CrO^4	+	$2KNO^3$
Chromsaures Kalium		Salpetersaures Silber		Chromsaures Silber		Salpetersaures Kalium

Zu dieser Bestimmung sind an Lösungen erforderlich:

α) Eine Auflösung von 17 g salpetersaurem Silber in 1 l destillirtem Wasser (vor Licht geschützt aufzubewahren). Jeder Cubikcentimeter dieser Lösung entspricht 0,00355 g Chlor (Cl); denn da nach der Gleichung

NaCl	+	$AgNO^3$	=	AgCl	+	$NaNO^3$
58,5		170				
(35,5 Cl)						

170 Thle. salpetersaures Silber 35,5 Chlor entsprechen, so sind

$$17{,}0\ AgNO^3 = 3{,}55\ Cl$$
$$\text{oder } 1000\ \text{ccm Lösung} = 3{,}55\ Cl$$
$$1\ \text{ccm Silberlösung} = 0{,}00355\ \text{Chlor.}$$

β) Eine Lösung von chlorfreiem gelbem chromsaurem Kalium im Verhältniss von ungefähr 1 : 100 bereitet.

Zur Ausführung der Bestimmung werden 200 bis 500 ccm des betreffenden Wassers in einem Becherglase mit einigen Tropfen (schwach gelbliche Färbung) der chromsauren Kaliumlösung versetzt, und es wird sodann aus einer in Zehntelcubikcentimeter getheilten Bürette unter fortwährendem Umrühren so lange von der Silberlösung zufliessen gelassen, bis eine bleibende röthliche Färbung eintritt. Die Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter ist alsdann nur mit 0,00355 zu multipliciren, um die entsprechende Menge Chlor zu erhalten.

Angenommen es seien 500 ccm Wasser zur Untersuchung angewandt, zur Titration aber 6 ccm Silberlösung verbraucht, so ergiebt sich $6 \times 0{,}00355 = 0{,}02130$ Chlor, in 1000 ccm Wasser also 0,0426 g Chlor.

5) Schwefelsäure. Die Bestimmung der Schwefelsäure geschieht auf gewichtsanalytischem Wege durch Fällung mit Chlorbaryum in salzsaurer Lösung in Gestalt von schwefelsaurem Baryum:

$CaSO^4$	+	$BaCl^2$	=	$CaCl^2$	+	$BaSO^4$
Schwefelsaures Calcium		Chlorbaryum		Chlorcalcium		Schwefelsaures Baryum

Zu diesem Behuf werden 500 bis 1000 ccm Wasser entweder unmittelbar, oder nachdem sie durch Eindampfen auf ein kleineres Volum gebracht sind, mit Salzsäure stark angesäuert, zum Kochen erhitzt und dann mit Chlorbaryumlösung im geringen Ueberschuss versetzt. Nach dem vollständigen Absetzen ist die klare Flüssigkeit durch ein Filter von bekanntem Aschengehalt zu giessen, ohne möglichst den Niederschlag aufzurühren, der letztere ist dann im Becherglase noch 2 bis 3 mal mit kochendem Wasser anzurühren, schliesslich auf dem nämlichen Filter zu sammeln und so lange mit kochendem Wasser zu waschen, bis im Filtrat salpetersaure Silberlösung keine Opalisirung mehr hervorruft. Das getrocknete schwefelsaure Baryum ist sodann in einen gewogenen Tiegel zu bringen und mit dem in der Platinspirale verbrannten Filter zu glühen und zu wägen.

Die Menge Schwefelsäure ergiebt sich, angenommen es seien aus 500 ccm Wasser 0,210 $BaSO^4$ erhalten, nach dem Ansatz:

$$\underset{233}{BaSO^4} : \underset{80}{SO^3} = 0{,}21 : x$$
$$x = 0{,}0721\ SO^3$$

1000 ccm Wasser enthalten also 0,1442 g SO^3.

6) Härte. Die Härte eines Wassers wird bedingt durch die Menge der in demselben gelösten Calcium- und Magnesiumsalze, indem dieselben die Eigenschaft besitzen, beim Zusammenbringen mit Seifenlösungen Niederschläge, unlösliche Calcium- und Magnesiumseifen zu bilden. Es wird daher die Wirkung der Seifenlösung erst dann zur Geltung kommen, d. h. das Wasser nach dem Schütteln damit einen dichten Schaum bilden, nachdem durch die Seife die Calcium- und Magnesiumsalze vollständig ausgefällt sind. Die Härte eines Wassers ist somit direct proportional der Menge der darin vorhandenen Calcium- und Magnesiumsalze und deren Menge wieder proportional dem zur Schaumbildung erforderlichen Volum Seifenlösung (bei geeigneter Verdünnung). Die Menge der Calcium- und Magnesiumsalze muss sich daher annähernd genau mit einer Seifenlösung bestimmen lassen, die man auf eine Lösung dieser Salze von bekanntem Gehalt eingestellt hat. Die Härte wird bemessen nach sogenannten Härtegraden, wobei die Magnesiumsalze in Rücksicht auf die geringe Verschiedenheit der Atomgewichte einfach mit als Calciumverbindungen in Rechnung gezogen werden. Ein deutscher Härtegrad entspricht 1 Thl. Calciumoxyd (CaO) in 100 000 Thln. Wasser, ein französischer Härtegrad = 1 Thl. kohlensauren Calciums ($CaCO^3$) in 100 000 Thln. Wasser, ein englischer Härtegrad = 1 Thl. kohlensauren Calciums ($CaCO^3$) in 70 000 Thln. (1 Gallone) Wasser.

Deutsch. H. G.		Franz. H. G.		Engl. H. G.
$1\ CaO — 100\,000\ H^2O$		$1\ CaCO^3 — 100\,000\ H^2O$		$1\ CaCO^3 — 70\,000\ H^2O$
0,56 D. H. G.	=	1 F. H. G.	=	0,7 E. H. G.

Zur Härtebestimmung nach Wilson, nach dessen Methode die Calcium- und Magnesiumsalze behufs Erzielung genauerer Resultate erst durch kohlensaure Natriumlösung in kohlensaure Verbindungen übergeführt werden, sind folgende Lösungen erforderlich:

a) Eine Kalklösung von bekanntem Gehalt, zu bereiten durch Auflösen von 0,215 g reinstem, getrocknetem kohlensaurem Calcium in einer genügenden Menge Salzsäure, Eindampfen der Lösung zur Trockne, Aufnehmen des Rückstandes mit destillirtem Wasser und Verdünnen bis zu 1000 ccm. Da nach der Gleichung:

$CaCO^3$	:	CaO
Kohlensaures Calcium		Calciumoxyd
(100)		(56)

$$100 : 56 = 0{,}215 : x;\ x = 0{,}120$$

die angewandten 0,215 g kohlensaures Calcium 0,120 g Calciumoxyd entsprechen, so enthalten

1000 ccm	Kalklösung	0,120	CaO
100 ccm	„	0,012	„

b) Eine kaltgesättigte Lösung von kohlensaurem Natrium (1 Thl. auf circa $1^1/_2$ Thl. Wasser).

c) Eine alkoholische Seifenlösung, dargestellt aus 10 g gut getrockneter Natronölseife (*Sapo medicatus* oder *Sapo venetus*) in 1 l Alkohol von 86 Proc. Von der so erhaltenen filtrirten Lösung sind 200 Gew.-Thle. mit 150 Gew.-Thln. Wasser und 130 Gew.-Thln. Alkohol von 48 Proc. zu verdünnen, und es ist dann diese Flüssigkeit gegen obige Kalklösung einzustellen. Zu diesem Behuf werden 100 ccm der Kalklösung in eine mit Glasstopfen verschliessbare, 300 bis 400 ccm fassende Flasche gebracht, dazu 4 ccm jener kaltgesättigten kohlensauren Natriumlösung gesetzt, und dann aus einer Bürette allmälig so viel Seifenlösung zugelassen, bis nach kräftigem Umschütteln ein fünf Minuten lang bleibender, 1 cm hoher, dichter Schaum entsteht. Zum besseren Erkennen des

zu erzielenden regulären Seifenschaumes empfiehlt es sich, zum Vergleich in einer zweiten Flasche von gleicher Grösse 100 ccm destillirtes Wasser mit 4 ccm kohlensaurer Natriumlösung und 1 ccm Seifenlösung zu schütteln.

Man liest die Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter an der Bürette ab, und verdünnt danach das Gesammtquantum der Seifenlösung so weit mit Alkohol von 48 Proc., dass 36 ccm dieser verdünnten Lösung mit jenen 100 ccm Kalklösung Schaum geben. Also

36 ccm Seifenlösung = 100 ccm Kalklösung = 0,012 CaO
3 „ „ 8,33 „ „ = 0,001 CaO.

3 ccm der verdünnten Seifenlösung entsprechen somit 0,001 g CaO in 100 ccm oder 1 Thl. CaO in 100 000 Thln. Wasser = 1 deutschen Härtegrade.

Soll mit der in angegebener Weise eingestellten Seifenlösung die Härte eines Wassers bestimmt werden, so sind 100 ccm des letzteren ebenfalls in einer Flasche mit 4 ccm gesättigter kohlensaurer Natriumlösung, und dann allmälig mit soviel Seifenlösung zu versetzen, bis nach dem Schütteln ein bleibender Schaum entsteht.

Je 3 ccm der verbrauchten Seifenlösung entsprechen dann einem deutschen Härtegrade, d. h. 1 Thle. CaO in 100 000 Thln. Wasser. Wären also verbraucht 30 ccm Seifenlösung, so läge ein Wasser von $\frac{30}{3} = 10$ Härtegraden vor.

Da die Menge der Seifenlösung dem Kalkgehalte nur innerhalb gewisser Grenzen proportional ist, so hat man von solchem Wasser, bei dem mehr als 36 ccm Seifenlösung zur Schaumbildung erforderlich sind, entweder verhältnissmässig weniger für die Probe zu verwenden, oder man hat es zuvor mit reinem Wasser entsprechend zu verdünnen.

Als Gesammthärte oder absolute Härte bezeichnet man die bei der Prüfung des frisch geschöpften Wassers sich ergebende Härte, als permanente oder bleibende die des gekochten Wassers, da das Wasser durch Kochen einen Verlust an freier Kohlensäure erleidet, und so eine Abscheidung des durch dieselbe gelösten kohlensauren Calciums und Magnesiums bedingt wird. Die Differenz zwischen diesen beiden Härten ist die temporäre oder vorübergehende Härte.

7) Ammoniak. Obschon im Allgemeinen der qualitative Nachweis der An- oder Abwesenheit von Ammoniak und Ammoniaksalzen für die Beurtheilung eines Trinkwassers ausreichend ist, so kann es doch bisweilen von Interesse sein, wenigstens annähernd den Gehalt daran auch quantitativ zu bestimmen. Es geschieht dies colorimetrisch in folgender Weise:

Ausser dem Nessler'schen Reagenz (s. S. 104) ist hierzu noch eine sehr verdünnte Lösung von Chlorammonium, 0,157 g in 1 l destillirten Wassers, erforderlich. Jedes Cubikcentimeter dieser Lösung entspricht 0,05 mg freien Ammoniaks (NH^3), da nach der Gleichung

$$\underset{53,5}{NH^4Cl} : \underset{17}{NH^3} = 0,157 : x$$

$$x = 0,05\ NH^3$$

1000 ccm = 0,05 g NH^3 enthalten, mithin 1 ccm = 0,00005 g, oder 1 ccm Lösung = 0,05 mg NH^3.

Zur Ausführung der Bestimmung werden 300 ccm des betreffenden Wassers mit 2 ccm gesättigter kohlensaurer Natriumlösung und 1 ccm Natronlauge versetzt und hiervon, nachdem sich die Flüssigkeit geklärt hat, 100 ccm in einem farblosen Cylinder von 3 bis 5 cm Weite mit 1 ccm Nessler'schen Reagenz versetzt. Je 100 ccm ammoniakfreies destillirtes Wasser werden dann in Cylindern derselben Weite zunächst mit

0,2 ccm	Chlorammoniumlösung	=	0,01 mg	NH^3
0,5 „	„	=	0,025 „	„
1,0 „	„	=	0,05 „	„
2,0 „	„	=	0,1 „	„

und dann je mit 1 ccm Nessler'schen Reagenz versetzt. Die in diesen vier Cylindern zu beobachtende Gelbfärbung wird dann mit der Färbung, welche in dem zu untersuchenden Wasser entstanden ist, verglichen, und so wenigstens annähernd ermittelt, mit welchem Ammoniakgehalte dieselbe übereinstimmt. Es wird sich empfehlen, die Cylinder auf ein Blatt weisses Papier zu setzen und gegen dasselbe die Färbungen zu betrachten.

Es ist diese Bestimmung nur für Ammoniakmengen, welche zwischen 0,005 und 0,1 mg NH^3 liegen, brauchbar. Wäre mehr Ammoniak vorhanden, die Färbung also intensiver als die des chlorammoniumreichsten Probecylinders, so ist das betreffende Wasser noch mit $^1/_4$, $^1/_2$, oder gleichem Volum destillirten, ammoniakfreien Wassers zuvor zu verdünnen.

8. Salpetrige Säure. Für die salpetrigsauren Salze gelten ähnliche Verhältnisse wie für das Ammoniak. Auch hier genügt der qualitative Nachweis unter Angabe der Zeit, nach deren Verlaufe eine deutliche Blaufärbung bei Anwendung von Jodkaliumstärkekleister, oder Gelbfärbung bei Benutzung von Metadiamidobenzollösung zu bemerken war, und zwar ob sofort, oder erst nach 5, 10, 15, 30, 45 Minuten oder einer Stunde. Sollte eine annähernde Schätzung der Menge bewirkt werden, so könnte dies ähnlich wie bei dem Ammoniak gegen eine sehr verdünnte Lösung von reinem salpetrigsaurem Kalium, vielleicht 0,022 g auf 1000 ccm, wovon jedes Cubikcentimeter 0,01 mg = 0,00001 g Salpetrigsäureanhydrid (N^2O^3) enthalten würde, geschehen. Es würden dann von dem zu prüfenden Wasser 100 ccm in einem Cylinder mit 1 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) und 2 ccm Jodkaliumstärkekleister resp. 1 ccm Metadiamidobenzollösung (s. S. 106) zu versetzen und die enstehende Färbung zu vergleichen sein mit derjenigen reinen Wassers, dem je 0,2, 0,5, 1,0 und 2 ccm jener salpetrigsauren Kaliumlösung und eine gleiche Menge obiger Reagenzien zugefügt sind.

9) Schwefelwasserstoff. Die quantitative Bestimmung des Schwefelwasserstoffs auf maassanalytischem Wege beruht auf der Wechselwirkung, welche einestheils zwischen Jod und Schwefelwasserstoff, anderentheils zwischen Jod und unterschwefligsaurem Natrium nach folgenden Gleichungen stattfindet:

H^2S	+	J^2	=	$2HJ$	+	S
Schwefelwasserstoff		Jod		Jodwasserstoff		Schwefel
(34)		(254)				

J^2	+	$2(Na^2S^2O^3 + 5H^2O)$	=	$2NaJ$	+	$Na^2S^4O^6$	+	$10H^2O$
Jod		Unterschwefligsaures Natrium		Jodnatrium		Tetrathionsaures Natrium		Wasser.
(254)		(496)						

Wird zu schwefelwasserstoffhaltigem Wasser daher ein abgemessenes Quantum Jodlösung von bekanntem Gehalt gesetzt, so wird ein Theil des Jods in Jodwasserstoff verwandelt, das unzersetzt gebliebene Jod aber kann durch Titration mit unterschwefligsaurer Natriumlösung bestimmt und dann aus der Differenz die durch den Schwefelwasserstoff zersetzte Jodmenge, oder der dazu erforderliche Schwefelwasserstoff selbst, durch Rechnung leicht ermittelt werden.

An Lösungen sind hierzu erforderlich:

a) Eine Lösung von 2,48 g reinem zerriebenem und zwischen Fliesspapier gepresstem unterschwefligsaurem Natrium in 1 l Wasser.

b) Eine Jodlösung, bereitet aus 1,3 bis 1,4 g trocknen reinen Jods in 5 g Jodkalium und 10 g Wasser, schliesslich verdünnt auf 1 l.

Da das Jod immer Spuren von Verunreinigungen enthält, so ist die Lösung desselben vorher noch auf die des unterschwefligsauren Natriums derart einzustellen, dass 1 ccm der einen Lösung genau 1 ccm der anderen entspricht. Zu diesem Behufe sind 10 ccm Jodlösung mit einer Pipette in ein Becherglas oder Kölbchen abzumessen, mit etwas Wasser zu verdünnen und dann aus einer Bürette so lange von der unterschwefligsauren Natriumlösung zuzusetzen, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist. Die Endreaction ist leichter zu erkennen, wenn man, sobald die Flüssigkeit nur noch blassgelb gefärbt erscheint, etwas verdünnten Stärkekleister zusetzt. Sind von der unterschwefligsauren Natriumlösung mehr als 10 ccm verbraucht, so ist die Jodlösung zu stark und in dem Grade zu verdünnen, dass den angewandten 10 ccm derselben genau 10 ccm unterschwefligsaure Natriumlösung entsprechen, und somit 1,27 g Jod im Liter enthalten sind, da nach obigen Gleichungen sich umsetzen

496 g	$Na^2S^2O^3 + 5H^2O$	=	254 g	J	=	34 g	H^2S
248 g	„ „	=	127 g	„	=	17 g	„
2,84 g	„ „	=	1,27 g	„	=	0,17 g	„
oder 1000 ccm	Lösung	=	1000 ccm	Lösung	=	0,17 g	„
1 ccm	„	=	1 ccm	„	=	0,00017 g	„

Jedes Cubikcentimeter Jodlösung, welches durch Schwefelwasserstoff zersetzt wird, entspricht somit 0,00017 g des letzteren. Zur Ausführung der eigentlichen Bestimmung werden 100 bis 500 ccm des zu untersuchenden Wassers mit 10 ccm Jodlösung (oder so viel, dass eine starke Färbung bewirkt wird) versetzt und sodann aus einer in Zehntelcubikcentimeter getheilten Bürette so viel unterschwefligsaure Natriumlösung zugesetzt, bis die Flüssigkeit vollständig entfärbt ist. Auch wird es sich empfehlen, gegen Ende etwas Stärkekleister zuzusetzen, und das betreffende Gefäss (Kolben oder Becherglas) auf weisses Papier zu stellen. Zieht man die Zahl der zur Rücktitration verbrauchten Cubikcentimeter unterschwefligsaurer Natriumlösung von den anfänglich zugesetzten Cubikcentimetern Jodlösung ab, so ergiebt die Differenz diejenige Menge Jodlösung, welche durch den vorhandenen H^2S zersetzt war. Da aber 1 ccm Jodlösung = 0,00017 g H^2S ist, so ist nur jene Differenz hiermit zu multipliciren, um zu erfahren, wie viel Schwefelwasserstoff in den angewandten Cubikcentimetern Wasser enthalten war.

Es seien z. B. angewandt 200 ccm Wasser; zugesetzt 10 ccm Jodlösung; zur Rücktitration 6,5 ccm unterschwefligsaure Natriumlösung verbraucht, so waren durch H^2S zersetzt an Jodlösung:

$$10 - 6{,}5 \text{ ccm} = 3{,}5 \text{ ccm},$$

es war somit vorhanden $3{,}5 \times 0{,}00017 = 0{,}000595$ g H^2S; 1000 ccm Wasser also enthalten 0,002975 g H^2S.

10) Freie und halbgebundene Kohlensäure. Die in dem Trinkwasser vorhandene Kohlensäure findet sich darin theils frei, d. h. ungebunden in demselben aufgelöst, theils in Gestalt sogenannter lose- oder halbgebundener Kohlensäure, d. h. verwendet um die kohlensauren Verbindungen des Calciums und Magnesiums, welche an und für sich in Wasser unlöslich sind, in Gestalt von sauren kohlensauren oder sogenannten doppelt kohlensauren Salzen in Lösung zu halten, und schliesslich fest gebunden an Calcium und Magnesium, als neutrales kohlensaures Salz. Um die freie und halbgebundene Kohlensäure — die festgebundene kann aus einem aliquoten Theile des Gesammtrückstandes gewichtsanalytisch bestimmt werden — maassanalytisch zu bestimmen, bedient

man sich der Eigenschaft des gelösten Baryumhydroxyds — Barytwassers — die Kohlensäure in Gestalt von unlöslichem kohlensaurem Baryum zu binden:

$Ba(OH)^2$	+	CO^2	=	$BaCO^3$	+	H^2O
Baryumhydroxyd		Kohlensäure		Kohlensaures		Wasser
(171)		(44)		Baryum		

Kennt man so einestheils den Gehalt eines solchen Barytwassers an $Ba(OH)^2$, andererseits das Verhältniss desselben zu einer verdünnten Säure, so kann man den Ueberschuss der dem betreffenden Wasser zugesetzten Barytwassermenge, d. h. also das durch die Kohlensäure nicht veränderte Quantum, leicht durch Rücktitration mit jener Säure finden und so aus der Differenz die Menge der Kohlensäure berechnen.

Fig. 59.

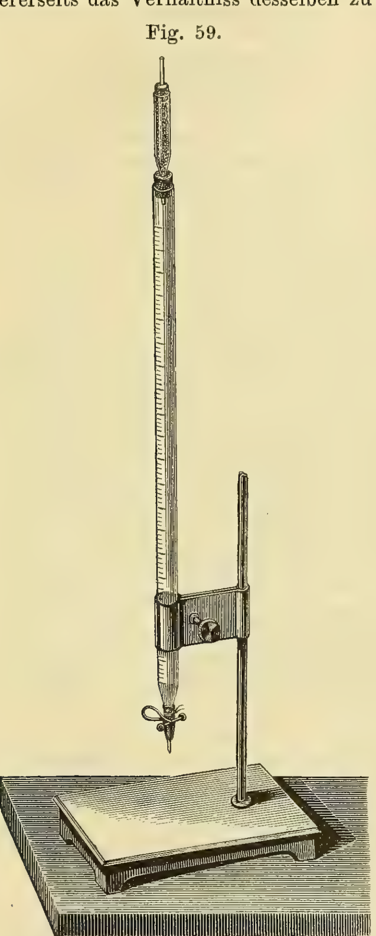
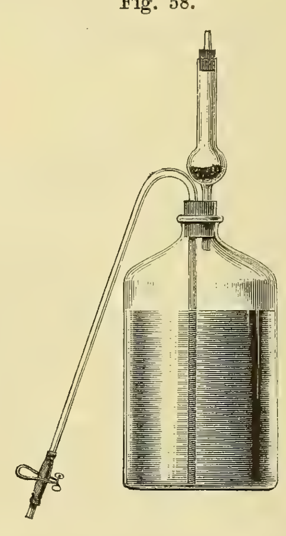


Fig. 58.



An Lösungen sind erforderlich:

a) Eine Lösung von circa 25 g krystallisirtem Baryumhydroxyd ($Ba(OH)^2 + 8H^2O$) in einem Liter Wasser, welche nach der Filtration in einer geeigneten mit Kalirohr (Rohr von beistehender Form (Fig. 58), oben und unten locker mit Asbest verschlossen und mit festem Kalium- oder Natriumhydrat gefüllt, um die eintretende Luft von Kohlensäure zu befreien) versehenen Flasche, die man auf erhöhtem Postamente aufstellt, aufbewahrt wird.

b) Eine Lösung von 8 bis 9 g (die Menge jedoch genau gewogen) krystallisirter reiner Oxalsäure $\left(\begin{matrix}COOH\\ |\\ COOH\end{matrix} + 2H^2O\right)$ in einem Liter Wasser.

Die Oxalsäurelösung, deren Gehalt an Oxalsäure somit bekannt ist, wird zunächst gegen das Barytwasser eingestellt und so ermittelt, wie viel $Ba(OH)^2$ in jedem Cubikcentimeter des letzteren vorhanden ist. Die zur Aufnahme des Barytwassers bestimmten (100 ccm fassende) Büretten sind oben ebenfalls mit einem Kalirohre (Fig. 59) zu versehen, und vermittelst eines langen Kautschukschlauches von unten zu füllen [1]). Zur gegenseitigen Einstellung, werden 10 ccm Oxalsäurelösung in einer geräumigen Porcellanschale mit einigen Tropfen einer neutralen Lackmuslösung oder besser mit 3 bis 4 Tropfen einer alkoholischen Lösung von Rosolsäure, 1 : 100 (s. organ. Theil), versetzt und aus der Bürette möglichst rasch so viel Barytwasser unter Umrühren zugefügt, bis bei Anwendung von Lackmus die Färbung aus Roth in Violett, bei Benutzung von Rosolsäure aus Blassgelblich in Rosa eben übergeht. Die verbrauchten Cubikcentimeter Barytwasser sind zu notiren und daraus der Gehalt an Baryumhydroxyd zu berechnen.

Angenommen die Oxalsäurelösung enthalte 8,981 g $\begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix} + 2\,H^2O$ im Liter, und 10 ccm davon = 0,08981 g haben zur Neutralisation 9,8 ccm Barytwasser erfordert, so ergiebt sich der Gehalt an Baryumhydroxyd ($Ba(OH)^2$) nach folgenden Gleichungen:

$$\left(\begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix} + 2\,H^2O\right) + Ba\,(OH)^2 = \left.\begin{matrix} COO \\ | \\ COO \end{matrix}\right\}Ba + 4\,H^2O$$

$$\underset{(126)}{} \qquad \underset{(171)}{}$$

$$126 : 171 = 0{,}08981 : x$$

$$x = 0{,}1219\ Ba\left\{\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}\right.$$

Die verbrauchten 9,8 ccm Barytwasser enthalten somit 0,1219 g $Ba(OH)^2$.

Zur eigentlichen Ausführung der Bestimmung werden in einem verschliessbaren cylindrischen Gefässe 100 ccm des zu untersuchenden, frisch geschöpften Wassers mit 8 ccm gesättigter Chlorbaryumlösung — um die schwefelsauren Salze in Chlorverbindungen zu verwandeln —, ferner mit 2 ccm gesättigter Chlorammoniumlösung — um die Magnesiumverbindungen in Lösung zu halten — sowie mit 40 ccm jenes eingestellten, aus der Bürette abgemessenen Barytwassers gemischt und die jetzt 150 ccm betragende Flüssigkeit in dem verschlossenen Gefässe so lange der Ruhe überlassen, bis der Niederschlag vollkommen sich abgesetzt hat. Von der geklärten Flüssigkeit werden sodann 50 ccm vorsichtig, ohne den Niederschlag aufzurühren, mittelst einer Pipette abgehoben, dieselben schnell in ein Kölbchen gebracht, mit einigen Tropfen Lackmus oder besser Rosolsäurelösung versetzt, und so viel von jener Oxalsäurelösung aus einer Bürette zugesetzt, bis die Färbung aus Blau in Rothviolett, oder aus Roth in Blassgelb übergegangen ist. Aus der Menge der zur Neutralisation gebrauchten Oxalsäure ist alsdann das überschüssige Baryumhydroxyd leicht zu berechnen. Denn wird die so ermittelte Menge des Baryumhydroxyds mit 3 multiplicirt, — da ja von 150 ccm obiger Flüssigkeit = 100 ccm des ursprünglichen Wassers, nur $^1/_3$ = 50 ccm verwendet waren — und das Product von der Gesammtmenge des in den angewendeten 40 ccm Barytwasser überhaupt vorhanden gewesenen Baryumhydroxyds abgezogen, so muss die Differenz diejenige Baryumhydroxydmenge liefern, welche durch die freie und halbgebundene

---

[1]) Der lange Kautschukschlauch, mit welchem das Ausflussrohr des Barytwassergefässes zu versehen ist, ist zunächst nach dem Oeffnen des daran befindlichen Quetschhahnes durch Ansaugen mit Barytwasser zu füllen, dann zu schliessen, der Schlauch an den Bürettenansatz anzumachen und schliesslich die beiden Hähne zu öffnen.

Kohlensäure der angewendeten 100 ccm Wasser als kohlensaures Baryum ausgeschieden war, und andererseits hieraus sich diese Menge Kohlensäure leicht berechnen lassen. Es mögen z. B. zur Neutralisation jener 50 ccm Flüssigkeit 8 ccm Oxalsäurelösung verbraucht sein, so entspricht dies nach folgenden Gleichungen einem Ueberschusse an Baryumhydroxyd von 0,0975 $Ba(OH)^2$, oder in der ganzen, 150 ccm betragenden Menge = 3 × 0,0975 = 0,2925 $Ba(OH)^2$.

$$1000 \text{ ccm Oxalsäurelösung enthalten } 8{,}981 \text{ g} \begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix} + 2H^2O$$

$$8 \text{ ccm} \quad „ \quad „ \quad 0{,}071848 \text{ g} \quad „$$

$$1000 : 8{,}981 = 8 : x \; ; \; x = 0{,}071848$$

Diese 0,071848 g Oxalsäure entsprechen 0,0975 $Ba(OH)^2$, da

$$\begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix} + 2H^2O : Ba(OH)^2$$

$$126 \quad : \quad 171 = 0{,}071848 : x$$

$$x = 0{,}0975 \; Ba \begin{cases} OH \\ OH \end{cases}$$

Die in den angewandten 50 ccm Wasser durch die Kohlensäure nicht zersetzte Menge Baryumhydroxyd beträgt hiernach 0,0975, sie muss also in der Gesammtflüssigkeit von 150 ccm betragen

$$3 \times 0{,}0975 = 0{,}2925 \text{ g } Ba(OH)^2.$$

Wie oben ermittelt, enthalten 9,8 ccm Barytwasser 0,1219 g $Ba(OH)^2$, die zur Abscheidung der Kohlensäure angewandten 40 ccm enthielten somit 0,4975 g $Ba(OH)^2$:

$$9{,}8 : 0{,}1219 = 40 : x \; ; \; x = 0{,}4975$$

Davon waren nach vorstehender Rechnung 0,2925 g unzersetzt geblieben, es muss also die durch die freie und halbgebundene Kohlensäure als kohlensaures Baryum ausgeschiedene Menge Baryumhydroxyd

$$0{,}4975 - 0{,}2925 = 0{,}2050 \text{ g}$$

betragen.

Hieraus ergiebt sich die in den angewandten 100 ccm Wasser vorhanden gewesene freie und halbgebundene Kohlensäure nach der Gleichung

$$Ba(OH)^2 : CO^2$$

$$171 \quad : \quad 44 = 0{,}2050 : x$$

$$x = 0{,}05274 \; CO^2$$

als 0,05274 g; in 1000 ccm also = 0,5274 g.

Sollen in dem Trinkwasser noch andere Stoffe, wie das Eisen, Calcium, Magnesium, Kalium, Natrium etc. bestimmt werden, so sind diese Bestimmungen auf gewichtsanalytischem Wege zu bewirken, und hierüber die betreffenden Lehrbücher zu befragen.

III. Regen- und Schneewasser.

Das Regen- und Schneewasser ist als das reinste der natürlich vorkommenden Wässer zu bezeichnen, da es die kleinsten Mengen fremder Körper gelöst und beigemengt enthält. Dasselbe enthält ausser den in der Atmosphäre vorkommenden Gasen — Kohlensäure, Sauerstoff, Stickstoff — noch kohlensaures-, salpetrigsaures-, salpetersaures Ammonium, sowie organische und anorganische Stoffe, welche entweder als Gase oder als feiner Staub sich in der Luft finden. Die Menge dieser Bestandtheile schwankt nach der Jahreszeit und dem Orte, wo der Regen niederfällt. Auch scheinen kleine Mengen von Wasserstoffsuperoxyd: H^2O^2, als constanter Bestandtheil darin sich vorzufinden.

IV. Flusswasser.

Die Beschaffenheit des in Flüssen und Bächen dahin fliessenden Wassers ist eine sehr verschiedene je nach der geologischen Beschaffenheit des Bodens, mit dem dasselbe in Berührung kommt, und je nachdem es aus bewohnten Gegenden Zufluss erleidet oder nicht. Ausser darin nur suspendirten Verunreinigungen, wie fein vertheiltem Thon und Sand, welche bei ruhigem Stehen sich als Schlamm absetzen, enthält es die Bestandtheile des Regenwassers und Quellwassers neben grösseren Mengen organischer Stoffe, namentlich unterhalb bewohnter Orte. Der Gehalt an Calcium- und Magnesiumsalzen ist im Allgemeinen ein geringerer, als derjenige des als Trinkwasser benutzten Quell- und Brunnenwassers, weshalb das Flusswasser der dadurch bedingten geringeren Härte wegen im gewöhnlichen Sprachgebrauch als ein weiches Wasser bezeichnet wird. Dasselbe gilt in noch höherem Grade von dem Schnee- und Regenwasser.

V. Meerwasser.

Das Meerwasser oder Salzwasser hat durch die reichlichen Mengen der darin gelösten Chlorverbindungen des Natriums, Kaliums und Magnesiums bei 15^0 ein specifisches Gewicht von 1,02484. An festen Bestandtheilen enthält dasselbe circa 3,4 Proc., worunter allein nahezu 2,7 Proc. Chlornatrium neben kleineren Mengen von Brom- und Jodverbindungen der Alkalien und alkalischen Erden sich finden. Seine Zusammensetzung ist in den verschiedenen Gegenden eine ziemlich constante.

VI. Mineralwasser.

Als Mineralwasser bezeichnet man ein Quellwasser, welches solche Mengen von festen und gasförmigen mineralischen Bestandtheilen aufgelöst enthält, dass dieselben merklich auf den Geschmack und den menschlichen Organismus einwirken. Hat das zu Tage tretende Mineralwasser eine höhere Temperatur als die Luft, so wird es Thermalwasser, seine Quelle Therme genannt. Gastein $47{,}5^0$, Wildbad $37{,}5^0$, Baden-Baden $67{,}5^0$, Wiesbaden 70^0, Karlsbad 72 bis 75^0 etc. Je nach den in den Mineralwässern besonders vorwiegenden Bestandtheilen führen sie verschiedene Namen.

Säuerlinge sind kalte Wässer, welche arm an festen mineralischen Bestandtheilen, reich dagegen an Kohlensäure sind, die sich durch einen säuerlich prickelnden Geschmack sowie durch lebhaftes Perlen und Schäumen bemerkbar macht. Sie röthen Lackmuspapier vorübergehend und trüben Kalkwasser, wenn es im Ueberschuss zugesetzt wird (Selters, Appolinariusbrunnen etc.). Alkalische Säuerlinge enthalten neben freier Kohlensäure grössere Mengen von doppeltkohlensaurem Natrium (Ems, Fachingen, Vichy etc.), alkalisch muriatische Säuerlinge neben doppeltkohlensaurem Natrium noch Chlornatrium (Kissingen), alkalisch erdige Säuerlinge neben kohlensauren alkalischen Erden kohlensaure Alkalien (Carlsbad etc.). Salinische Säuerlinge nennt man dieselben, wenn sie grössere Mengen von schwefelsaurem Natrium (Marienbad, Eger), Stahl- oder Eisensäuerlinge, wenn sie kohlensaures Eisen enthalten (Pyrmont, Franzensbad).

Bitterwässer verdanken ihren bitteren Geschmack einem grösseren Gehalte an Magnesiumsalzen — schwefelsaurem Magnesium, Chlormagnesium — (Friedrichshall, Saidschütz, Püllna etc.).

Schwefelwässer enthalten Schwefelwasserstoff oder leicht zersetzbare Schwefelverbindungen der Alkalien (Aachen, Burtscheid etc.).

Soolwasser oder Salzsoolen führen vorzugsweise Chlornatrium, welches aus gehaltreicheren Soolen durch Eindampfen gewonnen wird. Ausser dem Kochsalz enthalten dieselben noch Chlorverbindungen des Kaliums, Calciums und Magnesiums, bisweilen auch kleine Mengen von Brom und Jodverbindungen, Salze, welche namentlich nach dem Ausscheiden des grössten Theiles des Kochsalzes in den Mutterlaugen und in dem daraus durch Eindampfen gewonnenen Mutterlaugensalze sich vorfinden (Halle, Kösen, Kreutznach etc.).

Indifferente Wässer nennt man solche heisse Quellen, welche, trotzdem sie nur sehr kleine Mengen von Salzen und Kohlensäure enthalten, doch zu Heilzwecken verwendet werden (Pfeffers, Ragatz, Gastein etc.).

Wasserstoffsuperoxyd: H^2O^2.

(H : 5,88, O : 94,12.)

Vorkommen. Das von Thenard im Jahre 1818 entdeckte Wasserstoffsuperoxyd oder Wasserstoffdioxyd findet sich in kleinen Mengen in der Atmosphäre und in Folge dessen in den atmosphärischen Niederschlägen, Regen, Thau, Schnee.

Bildung und Darstellung. Das Wasserstoffsuperoxyd entsteht in kleiner Menge bei einer Reihe von Oxydationsprocessen, welche sich bei Gegenwart von Wasser vollziehen, so z. B. wenn Phosphor oder fein vertheiltes Zink, Cadmium oder Blei mit Luft und Wasser in Berührung sind, ferner bei Einwirkung von Ozon auf eine wässrige Jodkaliumlösung. In grösserer Menge wird es erhalten durch Zersetzung der Superoxyde des Natriums, Kaliums, Baryums, Calciums, Strontiums. Am geeignetsten hierzu ist das Baryumsuperoxyd, indem man entweder in Wasser einen starken Strom von Kohlensäureanhydrid einleitet und fein zerriebenes Baryumsuperoxyd in kleinen Mengen einträgt:

BaO^2	+	CO^2	+	H^2O	=	H^2O^2	+	$BaCO^3$
Baryumsuperoxyd		Kohlensäureanhydrid		Wasser		Wasserstoffsuperoxyd		Kohlensaures Baryum

oder indem man das Baryumsuperoxyd durch verdünnte Schwefelsäure (1 : 5) zerlegt:

BaO^2	+	H^2SO^4	=	H^2O^2	+	$BaSO^4$
Baryumsuperoxyd		Schwefelsäure		Wasserstoffsuperoxyd		Schwefelsaures Baryum

Wird das gleichzeitig gebildete kohlensaure oder schwefelsaure Baryum abfiltrirt, so bleibt das Wasserstoffsuperoxyd in dem Filtrate gelöst.

Eigenschaften. Das Wasserstoffsuperoxyd ist bisher im reinen Zustande noch nicht erhalten worden, sondern nur in Gestalt einer sehr concentrirten wässrigen Lösung, welche man als eine syrupdicke, farb- und geruchlose Flüssigkeit vom specifischen Gewichte 1,453 erhält, wenn man eine nach obigen Darstellungsmethoden bereitete verdünnte Lösung der in Rede stehenden Verbindung im Vacuum concentrirt. Ein solches Wasserstoffsuperoxyd erstarrt noch nicht bei — 30°. Seine Lösung schmeckt herbe und bitter, und erzeugt in concentrirterem Zustande weisse Flecken auf der Haut. Dasselbe ist sehr leicht zersetzbar und

zerfällt daher schon bei gewöhnlicher Temperatur allmälig in Wasser und Sauerstoff, sogar unter Explosion, wenn es rasch auf 100⁰ erwärmt wird.

Dieselbe Zersetzung wird mit Heftigkeit bewirkt, wenn man fein vertheilte Metalle — Silber, Gold, Platin etc. — damit in Berührung bringt. In seinem sonstigen Verhalten zeigt das Wasserstoffsuperoxyd die Eigenthümlichkeit, dass es sowohl stark oxydirend als auch stark reducirend wirkt. So werden Farbstoffe durch Oxydation gebleicht, Chromsäure in Ueberchromsäure übergeführt etc., andererseits aber auch Silberoxyd, Quecksilberoxyd durch Wasserstoffsuperoxyd zu Metall reducirt, indem ihr Sauerstoff mit dem des Wasserstoffsuperoxydes entweicht; übermangansaure Kaliumlösung wird entfärbt etc. Zum qualitativen Nachweis bedient man sich entweder der Ueberchromsäurebildung, indem man zu der Lösung des Wasserstoffsuperoxyds etwas verdünnte Schwefelsäure, einige Tropfen chromsaure Kaliumlösung und etwas Aether setzt und umschüttelt; die Flüssigkeit nimmt dann eine schöne blaue Farbe an, und scheidet beim Stehenlassen eine tiefblaue Schicht, bestehend aus einer Lösung von Ueberchromsäure in Aether, ab, oder man versetzt die Lösung des Wasserstoffsuperoxyds mit einigen Tropfen Eisenvitriollösung, und fügt dann Jodkaliumstärkekleister hinzu, wodurch sofort Jod abgeschieden und blaue Jodstärke gebildet wird. Auf Jodkalium allein wirkt Wasserstoffsuperoxyd nur langsam ein. Diese Reaction ist so empfindlich, dass sich damit die geringsten Spuren von Wasserstoffsuperoxyd noch erkennen lassen.

Seiner Constitution nach kann man das Wasserstoffsuperoxyd als eine Verbindung der beiden einwerthigen, im freien Zustande nicht bekannten Gruppen — O — H — Hydroxylgruppen — betrachten: H — O — O — H.

Verdünnte Lösungen des Wasserstoffsuperoxyds finden ihrer bleichenden Eigenschaften wegen Anwendung zum Reinigen alter Oelgemälde und Kupferstiche, sowie als Schönheitsmittel unter dem Namen „*golden hair water*“, oder *Auricome*, oder *Eau de fontaine de Jouvence*, um dem Haar eine zwischen aschgrau und hochgelb in der Mitte stehende unnatürliche Färbung zu geben.

Gruppe des Schwefels.

Dieser Gruppe gehören drei in ihrem chemischen Verhalten sehr ähnliche, in ihren Verbindungen zwei-, vier- und sechswerthig auftretende Elemente an: Schwefel, S, Selen, Se, Tellur, Te.

Schwefel, S.

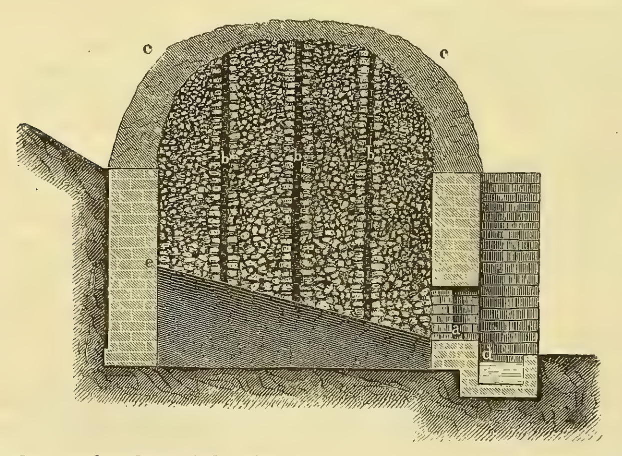
Atomgewicht 32, Moleculargewicht 64, zwei-, vier- und sechswerthig.

Geschichtliches. Der Schwefel war bereits im Alterthume bekannt, seine Eigenschaften und die darauf basirenden Verwendungen finden schon in den ältesten naturwissenschaftlichen Werken Erwähnung.

Vorkommen. Im freien — gediegenen — Zustande findet sich der Schwefel in der Nähe ausgestorbener und noch thätiger Vulkane (Romagna, Sicilien etc.); gebunden an Sauerstoff als Schwefligsäure- und Schwefelsäureanhydrid, welche sich in den vulkanischen Gasen, neben der Wasserstoffverbindung desselben, dem Schwefelwasserstoff, finden; in Verbindung mit Metallen als Kiese und Blenden; in Verbindung mit Sauerstoff und Metallen als natürliche Sulfate, sowie in einer grossen Zahl organischer im Pflanzen- und Thierreich vorkommender Verbindungen.

Gewinnung. Die überwiegende Menge des im Handel vorkommenden Schwefels entstammt dem in Italien — Romagna, Catania, Girgenti (Sicilien) — in bedeutender Menge sich gemischt mit Gyps, Kalkstein und Mergel findendem gediegenem Schwefel. Die Gewinnung des Rohschwefels geschieht entweder aus den zu Tage liegenden Schwefellagern — *solfatare* — oder bergmännisch aus den in der Tiefe sich findenden Lagern — *solfare.* Um den Rohschwefel von dem beigemengten Gestein zu befreien, bedient man sich in der Romagna kleiner gusseiserner, mit einer Vorlage versehener Destillationsapparate — *doppioni* —, in Sicilien dagegen meist sehr primitiver Ausschmelzvorrichtungen. Zu diesem Behuf wird der Rohschwefel in runden 2,5 m im Durchmesser, 0,4 m in der Tiefe messenden Erdlöchern — *calcarelle* — zu einem hohen Haufen aufgeschichtet, derselbe dann Abends angezündet, und am anderen Morgen der durch die hierbei entwickelte Wärme in dem äusseren Ringe der Vertiefung

Fig. 60.



angesammelte geschmolzene Schwefel ausgeschöpft. An Stelle dieses rohen, mit grossen Verlusten verknüpften Verfahrens, ist seit 1850 theilweise eine verbesserte Ausschmelzweise in den sogenannten *calcaroni* getreten. Die Calcaroni sind grosse runde, meistens an einem Abhange gelegene Vertiefungen von 10 m Durchmesser und 2,5 m Tiefe, deren Boden nach der einen mit der Aussenseite in Verbindung stehenden Wand eine starke Neigung hat (Fig. 60). Die Innenwand der Calcaroni ist mit einer geglätteten Gypsmauer ausgekleidet.

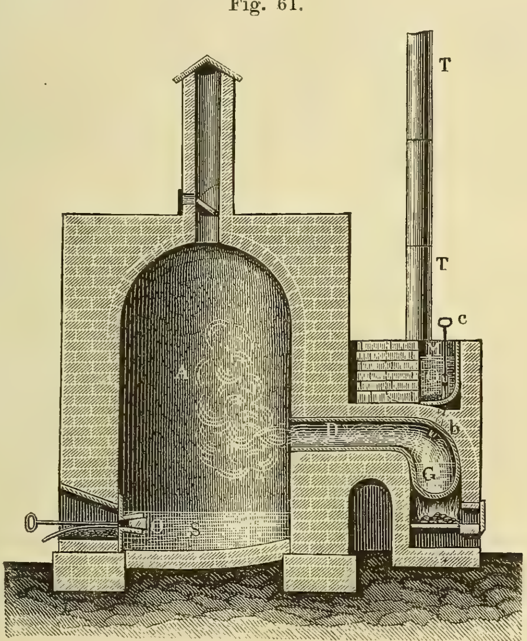
In diesen Gruben werden die Schwefelerze in der Weise aufgeschichtet, dass nach unten zu grössere Stücke, die kleineren dagegen mehr nach der

äusseren Umrandung zu gebracht werden und schliesslich der ganze, die Gestalt eines abgestumpften Kegels besitzende Haufen mit ausgebrannten Erzen bedeckt wird. Durch Anzünden des Haufens von unten wird der Schwefel zum Schmelzen gebracht und sammelt sich an der tiefsten Stelle an, von wo aus er durch in die Gypsmauer eingebohrte Canäle entfernt und dann in Formen gegossen wird.

Aus besonders schwefelreichem Erze hat man den Schwefel auch durch Ausschmelzen in gusseisernen Kesseln, aus schwefelarmem auch wohl durch Destillation, Extrahiren mit Schwefelkohlenstoff etc. gewonnen.

Da der auf diese Weise gewonnene Schwefel stets noch wechselnde Mengen erdiger Beimengungen enthält, so pflegt man denselben einer nochmaligen Reinigung durch Sublimation oder Destillation zu unterwerfen. Zu diesem Behuf wird der Schwefel durch Erhitzen in gusseisernen, cylinderförmigen Retorten oder Kesseln *G* (Fig. 61) in Dampf verwandelt, und dieser durch einen Canal *D* in eine gemauerte Kammer geleitet, in welcher der Schwefeldampf bei genügend

Fig. 61.



niederer Temperatur als ein feines krystallinisches Pulver — Schwefelblumen — sich niederschlägt. Erhöht sich allmälig die Temperatur der Kammer bis auf den Schmelzpunkt des Schwefels, so sammelt sich letzterer als eine Flüssigkeit am Boden an, um von Zeit zu Zeit bei *O* abgelassen und in Formen gegossen zu werden — Stangenschwefel. Die dem Kessel *G* zugeführte Wärme genügt ferner, um den in dem kesselartigen Reservoir *M* befindlichen Rohschwefel zu schmelzen, von wo er dann durch ein Ventil in den Destillationskessel gelangt.

Kleinere Mengen von Schwefel werden namentlich in Schweden durch Destillation von Schwefelkies: FeS^2, in conischen Thongefässen, welche in

grösserer Anzahl in einem Ofen dem directen Feuer ausgesetzt werden, gewonnen. Der Schwefelkies verliert dabei einen Theil seines Schwefels unter Bildung einer schwefelärmeren Verbindung.

An Stelle jener conischen Thongefässe hat man in neuerer Zeit Schachtöfen mit seitlich angesetzten Auffangvorrichtungen verwendet, in denen durch Erhitzen mittelst Brennmaterial ein Theil des Schwefels verbrennt, ein anderer Theil jedoch sich verflüchtigt und aufgefangen wird.

Schwefel wird ferner gewonnen aus den Rückständen der Gasfabriken, namentlich aber als sogenannter regenerirter Schwefel aus den Abfällen der Sodafabriken (siehe dort).

Eigenschaften. Der Schwefel ist bei gewöhnlicher Temperatur ein gelber, spröder, beim Reiben negativ elektrisch werdender Körper, welcher unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht löslich dagegen in Schwefelkohlenstoff ist. Im reinen Zustande ist derselbe geschmack- und geruchlos, sowie indifferent gegen Lackmus und andere Pflanzenfarben. Der Schwefel schmilzt bei 114,5^0 zu einem hellgelben dünnflüssigen Liquidum; steigert man jedoch die Temperatur auf 160^0, so färbt er sich dunkler und wird zähflüssig, um zwischen 200 und 250^0 so zähe zu werden, dass man das Gefäss umdrehen kann, ohne ein Ausfliessen befürchten zu müssen. Gegen 330^0 nimmt er wieder eine dünnflüssige Beschaffenheit an, bis er sich bei 448^0 in einen braunen Dampf verwandelt.

Das specifische Gewicht des Schwefeldampfes ist bei 860^0 = 2,23 (Luft = 1), oder 32 (H = 1), bei niederer Temperatur (500^0) ist das specifische Gewicht ein anomales = 6,65 (Luft = 1).

Der Schwefel kommt sowohl im krystallisirten, wie auch im amorphen Zustande vor. Krystallisirt ist derselbe dimorph, indem er sich findet:

1) In gelben, durchscheinenden, rhombischen Octaëdern, fertig gebildet in der Natur, sowie aus Schwefelkohlenstofflösung ausgeschieden. Specifisches Gewicht = 2,05 bis 2,07 (Wasser = 1), Schmelzpunkt 114,5^0.

2) In bräunlich-gelben, durchsichtigen, monoklinen Prismen, welche sich bilden beim langsamen Erkalten des geschmolzenen Schwefels. Specifisches Gewicht = 1,96 bis 1,98 (Wasser = 1), Schmelzpunkt 120^0. Dieselben besitzen jedoch nur eine geringe Beständigkeit, indem sie beim Aufbewahren schnell undurchsichtig werden und sich in Conglomerate kleiner, gelber, rhombischer Octaëder verwandeln.

In beiden Krystallformen löst sich der Schwefel leicht in Schwefelkohlenstoff, wogegen derselbe in der amorphen Form darin unlöslich ist.

Der amorphe Schwefel ist im pulverförmigen Zustande (*Flores sulfuris, Sulfur präcipitatum*) und als sogenannter zäher oder plastischer Schwefel, welcher durch rasches Abkühlen des zähflüssigen, geschmolzenen Schwefels erhalten wird, bekannt. Letzterer hat ein specifisches Gewicht von 1,957 (Wasser = 1). Zum Schmelzen erhitzt verwandelt er sich wieder in gewöhnlichen Schwefel.

An der Luft erhitzt schmilzt der Schwefel und verbrennt mit blauer Flamme zu Schwefligsäureanhydrid, ein Verhalten, welches zur Erkennung von freiem Schwefel benutzt wird.

Erkennung. Im gebundenen Zustande lässt sich der Schwefel am einfachsten nachweisen, indem man die betreffende Verbindung mit der 2- bis 3 fachen Menge wasserfreiem kohlensaurem Natrium mischt und auf einem Stück Holzkohle mittelst der Löthrohrflamme einige Zeit schmilzt. Die von einem Gehalt an Schwefelnatrium gelb gefärbte Schmelze — Hepar — entwickelt mit verdünnter Säure betupft den Geruch nach Schwefelwasserstoff; auf eine Silbermünze gebracht und mit Wasser befeuchtet, verursacht sie einen schwarzen Fleck von Schwefelsilber.

Um den Schwefel in einer Verbindung quantitativ zu bestimmen, führt man denselben in Schwefelsäure über; es ist zu diesem Behufe die feingepulverte Verbindung (vielleicht ein Kies oder eine Blende) mit der dreifachen Menge wasserfreiem kohlensaurem Natrium sowie mit der 4 fachen Menge Salpeter zu mischen, das Gemisch in einem Platin- oder auch Porcellan- oder eisernen Tiegel allmälig bis zum Schmelzen zu erhitzen und einige Zeit darin zu erhalten. Die erkaltete Schmelze wird mit Wasser ausgezogen, das Filtrat mit Salzsäure sauer gemacht, und die Schwefelsäure durch Chlorbaryumlösung als schwefelsaures Baryum gefällt, letzteres nach dem Absetzen, Auswaschen, Trocknen und Glühen gewogen und daraus dann der Schwefel nach folgendem Ansatze berechnet:

$$BaSO^4 : S = \text{der gefundenen Menge } BaSO^4 : x$$
$$233 : 32$$

Der Schwefel verbindet sich mit Leichtigkeit mit fast allen Elementen, namentlich bei erhöhter Temperatur; mit einigen sogar unter Licht- und Feuererscheinung. Seine Verbindungen mit den Metallen bezeichnet man je nach der Menge des darin enthaltenen Schwefels als Sulfüre, Sulfide und Polysulfide oder als einfach, zweifach und mehrfach Schwefelverbindungen. Z. B.: Cu^2S Kupfelsulfür, CuS Kupfersulfid; K^2S einfach Schwefelkalium, K^2S^2 zweifach Schwefelkalium, K^2S^5 fünffach Schwefelkalium etc. Von den Verbindungen des Schwefels mit den Metallen sind die der Alkalien und alkalischen Erden in Wasser mit alkalischer Reaction löslich, wogegen die der Schwermetalle darin unlöslich sind. Letztere lösen sich theilweise unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff in verdünnter Salzsäure — Schwefeleisen, Schwefelmangan, Schwefelzink; theilweise erfordern sie zur Lösung concentrirte Salzsäure — Schwefelantimon, Schwefelnickel, Schwefelkobalt; theilweise sind sie darin ganz unlöslich — Schwefelarsen, Schwefelquecksilber. Von concentrirter Salpersäure oder Königswasser werden alle Schwefelverbindungen — Quecksilbersulfid ausgenommen — namentlich beim Erwärmen, zerlegt. Ebenso erleiden sie sämmtlich beim Erhitzen an der Luft eine Zersetzung, unter Entwicklung von Schwefligsäureanhydrid.

Viele der in Wasser unlöslichen Schwefelverbindungen verändern im frisch gefällten Zustande sich sogar schon bei gewöhnlicher Temperatur, indem sie Sauerstoff aufnehmen und eine theilweise Oxydation erleiden — Schwefeleisen, Schwefelkupfer. Eine ähnliche Veränderung erleiden auch

die Lösungen der Schwefelmetalle. Indem dieselben Sauerstoff aufnehmen, verwandeln sie sich in mehrfach Schwefelverbindungen — Polysulfide — und unterschwefligsaures Salz, in Folge dessen nehmen solche Lösungen eine gelbe Farbe an (siehe Schwefelammonium).

Die wässrigen Lösungen der einfach Schwefelverbindungen sind farblos und liefern bei dem Uebergiessen mit Säuren Schwefelwasserstoff und ein der angewandten Säure entsprechendes Salz, die Lösungen der mehrfach Schwefelverbindungen (Polysulfide), welche gelb oder gelbbraun gefärbt sind, geben hierbei ausserdem noch Schwefel:

K^2S	+	$2HCl$	=	$2KCl$	+	H^2S
Einfach Schwefelkalium		Chlorwasserstoff		Chlorkalium		Schwefelwasserstoff

K^2S^5	+	$2HCl$	=	$2KCl$	+	H^2S	+	S^4
Fünffach Schwefelkalium		Chlorwasserstoff		Chlorkalium		Schwefelwasserstoff		Schwefel

Einige der einfach Schwefelverbindungen, diejenigen der Alkalien und alkalischen Erden, liefern bei dem Zusammenbringen mit Wasser durch Aufnahme desselben wasserstoffhaltige Verbindungen, welche man als Sulfhydrate bezeichnet. Dieselben entsprechen den Hydroxylverbindungen oder den sogenannten Hydraten, indem sie nur an Stelle des Sauerstoffs Schwefel enthalten:

KHS	KHO
Kaliumsulfhydrat	Kaliumhydrat oder Kaliumhydroxyd

K^2S	+	H^2O	=	KHS	+	KHO
Einfach Schwefelkalium		Wasser		Kaliumsulfhydrat		Kaliumhydrat

Der Schwefel hat in folgender Gestalt eine pharmaceutische Anwendung gefunden:

I. Gewöhnlicher Schwefel. Derselbe findet entweder als Stangenschwefel (*Sulfur in baculis*), einem krystallinischen, in Schwefelkohlenstoff vollständig löslichen Schwefel, oder in feiner Vertheilung als Schwefelblumen (*Flores sulfuris, Sulfur sublimatum*), einem Gemenge aus krystallinischem und amorphem Schwefel, welcher mithin in Schwefelkohlenstoff nur theilweise löslich ist, Verwendung.

Der gewöhnliche Schwefel enthält ausser kleinen Mengen von zufälligen Verunreinigungen, welche bei dem Verflüchtigen einer Probe in einem Porcellanschälchen zurückbleiben, Spuren von Schwefelsäure, — daher die schwach saure Reaction —, bisweilen auch Arsen und Selen. (Prüfung hierauf siehe unter *Sulfur depuratum*).

II. Gereinigter Schwefel, *Sulfur depuratum s. lotum*. Um den gewöhnlichen Schwefel, die Schwefelblumen, von beigemengter Schwefelsäure und etwaigem Schwefelarsen zu befreien, wird derselbe mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit digerirt, welche die Schwefelsäure als schwefelsaures Ammonium bindet und das Schwefelarsen als arsenigsaures Ammonium und sulfarsenigsaures Ammonium löst:

H^2SO^4	$+$	$2NH^4HO$	$=$	$(NH^4)^2SO^4$	$+$	$2H^2O$
Schwefelsäure		Ammoniumhydroxyd		Schwefelsaures Ammonium		Wasser

As^2S^3	$+$	$6NH^4HO$	$=$	$\left.\begin{matrix}As\\(NH^4)^3\end{matrix}\right\}O^3$
Dreifach Schwefelarsen		Ammoniumhydroxyd		Arsenigsaures Ammonium

$+$	$\left.\begin{matrix}As\\(NH^4)^3\end{matrix}\right\}S^3$	$+$	$3H^2O$
	Sulfarsenigsaures Ammonium		Wasser

Zu diesem Behufe sind 12 Thle., zuvor durch ein Sieb geriebener Schwefelblumen mit 8 Thln. destillirten Wassers, dem 1 Thl. Salmiakgeist zugefügt ist, in einem Topfe zu einer gleichmässigen, breiförmigen Masse anzurühren und unter zeitweiligem Umrühren einige Tage lang zu digeriren. Der auf einem Spitzbeutel gesammelte Schwefel ist sodann so lange mit destillirtem Wasser auszuwaschen, als noch eine alkalische Reaction bemerkbar ist, hierauf auszupressen und zerkleinert bei mässiger Temperatur zu trocknen.

Der so gereinigte Schwefel bildet ein trocknes, gelbes, geruch- und geschmackloses Pulver, welches in einem Porcellanschälchen erhitzt sich bis auf eine sehr kleine Menge verflüchtigen muss. Die sonstige gute Beschaffenheit des gereinigten Schwefels ergiebt sich durch folgende Reactionen:

1) Neutrale Reaction. Einige Gramm mit der fünffachen Menge destillirten Wassers in einem Kölbchen angeschüttelt und sodann abfiltrirt, geben dem Wasser keine saure Reaction, welche entweder durch empfindliches blaues Lackmuspapier oder schärfer in der Weise zu erkennen ist, dass man in einem Reagenzglase etwas destillirtes Wasser mit empfindlicher Lackmuslösung schwach violett färbt, dasselbe in zwei gleiche Theile theilt, und zu dem einen Theile von dem zu prüfenden Filtrate, zu dem andern ein jener Menge entsprechendes Quantum destillirtes Wasser zugiebt und beide Flüssigkeiten dann mit einander vergleicht; es darf sich keine Differenz in der Färbung bemerkbar machen.

2) Arsen. Der nach dem Behandeln mit Wasser zurückgebliebene Schwefel wird mit einem gleichen Gewichte Salmiakgeist gelinde erwärmt, hierauf filtrirt und das Filtrat mit Salzsäure sauer gemacht. Es darf weder sofort, noch nach längerer Zeit sich eine gelbe Trübung von Schwefelarsen (As^2S^3) zeigen:

1. $$As^2S^3 + 6NH^4HO = \left.\begin{matrix}As\\(NH^4)^3\end{matrix}\right\}O^3 + \left.\begin{matrix}As\\(NH^4)^3\end{matrix}\right\}S^3 + 3H^2O$$

2.

$\left.\begin{matrix}As\\(NH^4)^3\end{matrix}\right\}O^3$ $+$	$\left.\begin{matrix}As\\(NH^4)^3\end{matrix}\right\}S^3$ $+$	$6HCl$ $=$	As^2S^3 $+$	$6NH^4Cl$ $+$	$3H^2O$
Arsenigsaures Ammonium	Sulfarsenigsaures Ammonium	Chlorwasserstoff	Schwefelarsen	Chlorammonium	Wasser

Auch durch Hinzufügen eines gleichen Volums starken Schwefelwasserstoffwassers zu dem mit Salzsäure sauer gemachten, ammoniakalischen Auszuge werde keine gelbe Trübung veranlasst. Letztere Probe ist erforderlich, da der Schwefel neben Schwefelarsen bisweilen auch Arsenigsäureanhydrid enthält.

3) Fremde Beimengungen. In einem Becherglase wird etwas Kalilauge, welche mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt ist, zum Sieden erhitzt, und der von den früheren Prüfungen zurückgebliebene Schwefel in kleinen

Mengen eingetragen. Derselbe darf keinen Rückstand hinterlassen, sondern muss sich vollständig zu einer gelben, klaren Flüssigkeit lösen, welche auch bei längerer Aufbewahrung keinen röthlichen Absatz von Selen liefert.

$6KHO$	+	$12S$	=	$K^2S^2O^3$	+	$2K^2S^5$	+	$3H^2O$
Kaliumhydrat		Schwefel		Unterschweflig-saures Kalium		Fünffach Schwefelkalium		Wasser

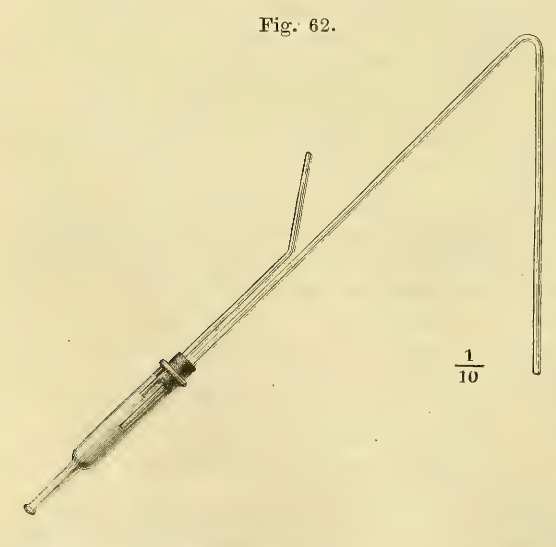
4) Selen. Etwas Schwefel mit einer Auflösung von Cyankalium gekocht, die Flüssigkeit filtrirt und mit Salzsäure sauer gemacht, darf weder sofort, noch nach einiger Zeit eine röthliche Trübung liefern.

1)	Se	+	KCN	=	$KCNSe$					
	Selen		Cyankalium		Selencyankalium					
2)	$KCNSe$	+	HCl	=	Se	+	KCl	+	CNH
	Selencyankalium		Chlorwasserstoff		Selen		Chlorkalium		Blausäure

III. Präcipitirter Schwefel. *Sulfur praecipitatum, Lac Sulfuris.* Die Darstellung des gefällten Schwefels, welche bereits von Geber im achten Jahrhundert gelehrt wurde, zerfällt in zwei Theile: 1) die Darstellung eines Polysufids, und 2) die Zerlegung desselben durch eine Säure. Zur Darstellung des sich am meisten zu diesem Zwecke empfehlenden Calciumpolysulfids verfährt man am geeignetsten in folgender Weise.

12 bis 13 Thle. frisch gebrannter Aetzkalk werden in einem eisernen Kessel mit 60 Thln. gewöhnlichen Wassers in einen Brei verwandelt, letzterem 24 Thle. gereinigter Schwefel (*Sulfur depuratum*) gleichmässig zugemischt und dann noch 240 Thle. gewöhnlichen Wassers zugefügt. Dieses Gemisch wird unter Ergänzung des verdampfenden Wassers so lange gekocht, bis aller Schwefel gelöst ist und die braungelbe Farbe der Lösung nicht mehr an Intensität zunimmt — war der angewendete Kalk stark eisenhaltig, so nimmt die Flüssigkeit von suspendirtem Schwefeleisen eine grünliche Färbung an. Die Lösung wird sodann nach einem kurzen Absetzenlassen durch Coliren von dem Rückstande getrennt, letzterer mit 120 bis 150 Thln. Wasser nochmals ausgekocht, schliesslich das Ungelöste auf demselben Colatorium gesammelt und mit etwas Wasser nachgewaschen. Die so gewonnenen, mit einander gemischten, gelbbraunen Flüssigkeiten werden in gut verschlossenen Flaschen so lange bei Seite gestellt, bis sie sich vollständig durch Absetzen geklärt haben und sodann mittelst einer geeigneten Hebervorrichtung (Fig. 62), ohne den Bodensatz aufzurühren, klar

Fig. 62.



abgezogen. Die letzten in der Flasche verbleibenden Antheile sind zu filtriren.

Die eventuell noch auf 500 bis 600 Thle. zu verdünnenden Flüssigkeiten werden in einem geräumigen Topfe oder Fasse mit so viel Salzsäure (circa 30 bis 32 Thln. reiner officineller Salzsäure), welche mit dem doppelten Gewichte destillirten Wassers verdünnt ist, unter Umrühren versetzt, bis die gelbe Farbe und mit ihr die alkalische Reaction der Flüssigkeit verschwunden, und an deren Stelle eine neutrale Reaction getreten ist. Nach dem Absetzen des ausgeschiedenen fein vertheilten Schwefels wird die überstehende Flüssigkeit möglichst vollständig davon getrennt, der Schwefel sodann zunächst einige Male mit gewöhnlichem Wasser, hierauf 2 bis 3 mal mit salzsäurehaltigem und schliesslich mit reinem, destillirtem Wasser so lange ausgewaschen, bis im Filtrate auf Zusatz von Silberlösung keine Opalisirung mehr eintritt. Das Auswaschen geschieht möglichst durch wiederholtes Anrühren und Decantiren aus dem zur Fällung benutzten Gefässe, und erst nachdem nur noch eine schwache Chlorreaction eintritt, auf einem Filter, Colatorium oder in einem Spitzbeutel. Der so erhaltene Schwefel wird gepresst, zerkleinert und bei einer 25 bis 30^0 nicht übersteigenden Temperatur getrocknet. Eine höhere Temperatur hat eine theilweise Oxydation des fein vertheilten Schwefels zu schwefliger Säure, respective Schwefelsäure und eine dadurch bedingte saure Reaction des fertigen Präparats zur Folge.

Der Vorgang der Einwirkung von Aetzkalk auf Schwefel bei Gegenwart von Wasser ist folgender:

I.	$3CaO$	+	$12S$	=	CaS^2O^3	+	$2CaS^5$
	Calciumoxyd (168)		Schwefel (384)		Unterschwefligsaures Calcium		Fünffach Schwefelcalcium

384 Thle. Schwefel erfordern also 168 Thle. Aetzkalk, oder wenn man den Verunreinigungen, welche in dem gewöhnlichen Aetzkalke enthalten sind, Rechnung trägt, 2 Thle. Schwefel — 1 Thl. Aetzkalk. Ein Theil des gebildeten unterschwefligsauren Calciums wird durch das anhaltende Kochen in Schwefel und schwefligsaures Calcium, letzteres unter Umständen durch den Sauerstoff der Luft theilweise in schwefelsaures Calcium übergeführt:

A.	CaS^2O^3	=	$CaSO^3$	+	S
	Unterschwefligsaures Calcium		Schwefligsaures Calcium		Schwefel

B.	$CaSO^3$	+	O	=	$CaSO^4$
	Schwefligsaures Calcium		Sauerstoff		Schwefelsaures Calcium

Wird zu der gelben Lösung von fünffach Schwefelcalcium und unterschwefligsaurem Calcium nur Salzsäure (nicht umgekehrt!) so lange zugesetzt, bis die Gelbfärbung und damit die alkalische Reaction verschwunden ist, so wird nur das fünffach Schwefelcalcium nach folgender Gleichung zerlegt:

II.	$2CaS^5$	+	$4HCl$	=	$2CaCl^2$	+	$8S$	+	$2H^2S$
	Fünffach Schwefelcalcium		Chlorwasserstoff		Chlorcalcium		Schwefel		Schwefelwasserstoff

Die Salzsäure ist in die verdünnte, erkaltete Schwefelcalciumlösung zu giessen, weil umgekehrt leicht Wasserstoffsupersulfid (H^2S^2 oder H^2S^3?) gebildet wird, welches seiner öligen Beschaffenheit wegen dem Schwefel beigemengt bleibt, und ihm einen dauernden Geruch nach Schwefelwasserstoff verleiht.

Fügt man nach der Entfärbung der Schwefelcalciumlösung zu derselben noch Salzsäure bis zur sauren Reaction (noch circa 15 bis 16 Thle. officineller

Säure, verdünnt mit der doppelten Menge Wassers), so erhält man durch Zersetzung des unterschwefligsauren Calciums, und durch Einwirkung der dabei auftretenden schwefligen Säure auf den gebildeten Schwefelwasserstoff, nach folgenden Gleichungen, eine weitere Menge von Schwefel:

III.	CaS^2O^3	+	$2HCl$	=	$CaCl^2$	+	SO^2	+	H^2O	+	S
	Unter-schwefligsaures Calcium		Chlor-wasserstoff		Chlor-calcium		Schweflig-säure-anhydrid		Wasser		Schwefel

IV.	SO^2	+	$2H^2S$	=	$2H^2O$	+	$3S$
	Schwefligsäure-anhydrid		Schwefelwasserstoff		Wasser		Schwefel

Da jedoch der so noch gewonnene Schwefel nicht die feine Vertheilung besitzt, wie der aus der alkalischen Schwefelcalciumlösung abgeschiedene, sondern derselbe sich bisweilen weich und zähe abscheidet und erst allmälig erhärtet, so pflegt man diese Schwefelmenge bei der Darstellung unberücksichtigt zu lassen, und der gelben alkalischen Flüssigkeit nur Salzsäure bis zur neutralen Reaction zuzufügen.

Da von den nach Gleichung I angewendeten 12 At. Schwefel nur 10 At. zur Bildung von Schwefelcalcium (CaS^5) Verwendung finden und von diesen 10 At. wieder nur 8 At. nach Gleichung II als Schwefel abgeschieden werden, so beträgt, wenn man bis zu oben erwähntem Punkte Salzsäure zufügt, die theoretische Ausbeute nur 66,66 Proc.:

$$12\,S : 8\,S$$
$$384 : 256 = 100 : x$$
$$x = 66{,}66$$

die in praxi durch unvermeidliche Verluste auf circa 60 Proc. herabsinkt.

Wird die Schwefelcalciumlösung mit Salzsäure bis zur sauren Reaction versetzt, so steigt im günstigen Falle (in praxi) die Ausbeute an Schwefel nur auf 80 bis 85 Proc., obschon theoretisch nach den Gleichungen II, III und IV aller in Arbeit genommene Schwefel als *Sulfur praecipitatum* wieder gewonnen werden müsste. Abgesehen von den durch die Gleichungen A. und B. ausgedrückten Verlusten an unterschwefligsaurem Calcium, entweicht nämlich Schwefelwasserstoff in beträchtlichen Mengen, da die drei Gleichungen II, III und IV sich nicht neben einander, sondern selbst bei starkem Umrühren der Flüssigkeit, sich nach einander vollziehen.

Die Fällung des Schwefels ist an einem gut ventilirten Orte vorzunehmen.

Hat man an Stelle des gereinigten Schwefels arsenhaltigen, sublimirten Schwefel angewendet, so ist um das Schwefelarsen in Lösung zu halten nur soviel Salzsäure zu der gelben alkalischen Schwefelcalciumlösung zuzufügen, bis dieselbe noch schwach gelb gefärbt ist und noch schwach alkalisch reagirt.

Der gefällte Schwefel bildet ein feines, gelblich weisses, geruch- und geschmackloses, zwischen den Zähnen nicht knirschendes, amorphes Pulver, welches in einem Porcellanschälchen erhitzt, keinen oder doch nur eine Spur eines Rückstandes hinterlässt. Derselbe unterscheidet sich von dem gereinigten Schwefel dadurch, dass er vermöge seiner feinen Vertheilung, entweder ganz oder nahezu vollständig, je nach der Bereitungsweise, in Schwefelkohlenstoff löslich ist.

Die sonstige gute Beschaffenheit des gefällten Schwefels ergiebt sich zunächst durch die unter *Sulfur depuratum* angegebenen Merkmale. Mit ver-

dünnter Salzsäure digerirt gebe derselbe nichts an dieselbe ab, was durch Verdunsten des Filtrates in einem Glasschälchen oder durch Versetzen desselben mit kohlensaurer Natriumlösung im Ueberschuss und gelindes Erwärmen, wodurch keinerlei Trübung (Kalk, Eisen) bewirkt werden darf, leicht zu erkennen ist.

IV. Grauer Schwefel. *Sulfur griseum s. caballinum.* Als sogenannter grauer Schwefel finden die erdigen, meist Arsen enthaltenden Rückstände der Schwefelsublimation zu Veterinärzwecken eine Verwendung.

Schwefelbalsam. *Balsamum sulfuris s. Oleum lini sulfuratum.* Unter diesem Namen ist eine Lösung des zähen, amorphen Schwefels in Leinöl als obsoletes Arzneimittel im Gebrauch. Die Darstellung geschieht in folgender Weise: 12 Thle. Leinöl werden in einem geräumigen, mindestens das Drei- bis Vierfache dem Volum nach fassenden eisernen Kessel bis zum beginnenden Sieden (circa 260^0) erhitzt, dann vom Feuer abgenommen, und möglichst schnell 1 Theil erwärmter, vollkommen trockner, gepulverter Schwefel eingetragen. Unter Aufschäumen löst sich der Schwefel zu einer braunen, syrupartigen, in Terpentinöl vollkommen löslichen Flüssigkeit.

Wasserstoffverbindungen des Schwefels.

Schwefelwasserstoff: H^2S.

(**H** : 5,88, **S** : 94,12).

Syn.: *Acidum sulfhydricum, acidum hydrothionicum.* Schwefelwasserstoffsäure, Hydrothionsäure, Wasserstoffsulfid.

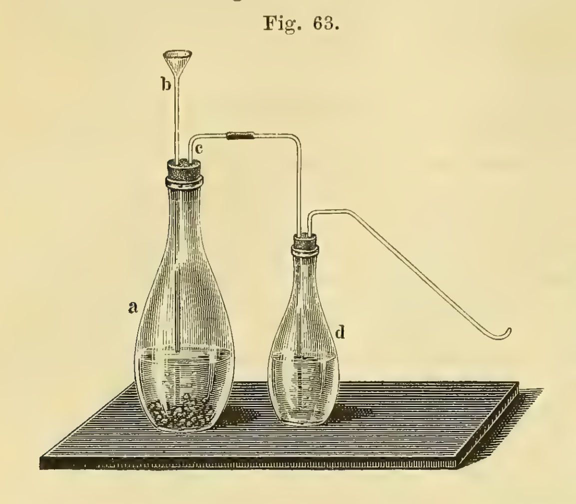
Vorkommen. Der Schwefelwasserstoff findet sich in einigen der Erde entströmenden vulcanischen Gasen; in Wasser gelöst in den sogenannten Schwefelwässern, sowie überall da, wo schwefelhaltige organische Stoffe in Fäulniss begriffen sind, daher in den Cloaken, faulen Eiern etc.

Bildung. Die Vereinigung von Schwefel und Wasserstoff zu Schwefelwasserstoff erfolgt mit ziemlicher Leichtigkeit, wenn die beiden Elemente im Entstehungsmomente, *status nascens*, zusammentreffen. So lässt sich der Schwefelwasserstoff in kleiner Menge erhalten, wenn man Wasserstoff durch kochenden Schwefel, oder wenn man gleichzeitig Wasserdampf und Schwefeldampf über glühenden Bimsstein leitet. Zur Darstellung desselben benutzt man die Einwirkung verdünnter Säuren — Schwefelsäure, Salzsäure — auf gewisse Schwefelmetalle — gewöhnlich Schwefeleisen —, welche unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff und Bildung des der angewendeten Säure entsprechenden Metallsalzes sich zersetzen:

FeS	+	H^2SO^4	=	$FeSO^4$	+	H^2S
Schwefeleisen		Schwefelsäure		Schwefelsaures Eisen		Schwefelwasserstoff
FeS	+	$2\,HCl$	=	$FeCl^2$	+	H^2S
Schwefeleisen		Chlorwasserstoff		Eisenchlorür		Schwefelwasserstoff

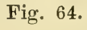
Darstellung. Zu diesem Behufe werden die in der Flasche *a* (Fig. 63) befindlichen haselnussgrossen Stücke von Schwefeleisen mit einer genügenden Menge Wassers übergossen und sodann durch das Trichterrohr *b* soviel rohe Salzsäure oder Schwefelsäure zugefügt, bis nach dem Umschütteln eine gleichmässige Gasentwicklung erfolgt. Das so entwickelte Gas ist noch mittelst Hindurchleitens durch das in der Waschflasche *d* befindliche destillirte Wasser zu reinigen.

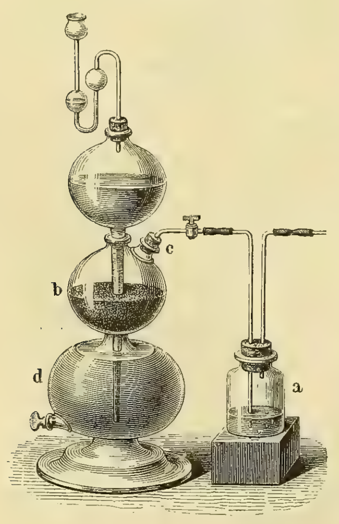
Fig. 63.



Um eine länger anhaltende, beliebig zu unterbrechende Entwicklung von Schwefelwasserstoff zu ermöglichen, bedient man sich des Kipp'schen Gasentwicklungsapparates (Fig. 64). Die beiden Glaskugeln *b* und *d*, von denen die mittlere *b* zur Aufnahme des Schwefeleisens, die untere *d* zur Aufnahme der verdünnten rohen Salzsäure dient, sind durch einen engen Hals verbunden. In den einen Tubus der oberen Kugel *b* passt luftdicht das lange, bis in die unterste Kugel hineinreichende Ansatzrohr der dritten Kugel, welche man entweder offen lässt oder mit einem theilweise gefüllten Sicherheitsrohre verschliesst. Giesst man die verdünnte Säure in die obere Kugel hinein, so füllt sich zunächst damit die untere Kugel *d*, und dringt dann die Säure von hier aus in die mittlere, durch den Tubus *c* mit Schwefeleisen beschickte, Kugel *b* ein. Das hierdurch entwickelte Schwefelwasserstoffgas entweicht durch ein in den Tubus *c* eingepasstes, mit Glashahn versehenes Rohr. Wünscht man den Gasstrom zu unterbrechen, so schliesst man den Glashahn. In Folge des hierdurch in *b* entstehenden Gasdruckes, tritt die darin befindliche Säure zunächst in *d* ein und von hieraus durch das Ansatzrohr in die obere Kugel wieder zurück.

Fig. 64.





Das aus dem Schwefeleisen dargestellte Schwefelwasserstoffgas enthält fast immer freien Wasserstoff, da ersteres gewöhnlich etwas metallisches Eisen enthält. Um reines Schwefelwasserstoffgas darzustellen, bedient man sich daher des Schwefelantimons (*Stibium sulfuratum nigrum*), welches man als grobes Pulver

mit roher Salzsäure in einem durch Fig. 65 veranschaulichten Apparate erwärmt.

Eigenschaften. Der Schwefelwasserstoff ist ein farbloses, nach faulen Eiern riechendes, durch Druck und Temperaturerniedrigung zu einer farblosen Flüssigkeit condensirbares Gas. (Druck von 15 Atmosphären bei + 10°.) Dieselbe ist leichter als Wasser; siedet bei — 62° und erstarrt zu einer eisähnlichen Masse bei — 85°. An der Luft verbrennt das Gas zu Schwefligsäureanhydrid und Wasser:

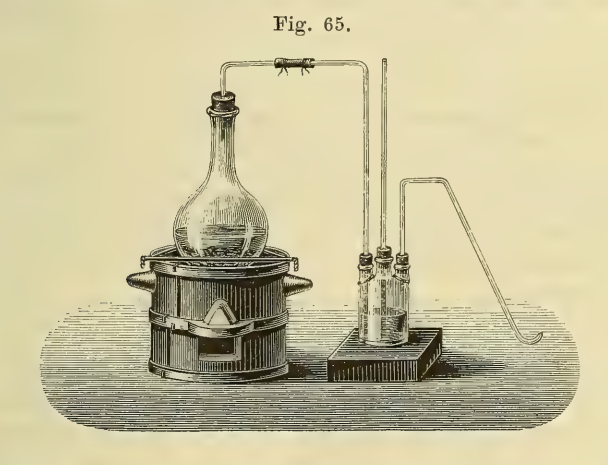
$$\underset{\text{Schwefelwasserstoff}}{H^2S} + \underset{\text{Sauerstoff}}{3\,O} = \underset{\text{Schwefligsäureanhydrid}}{SO^2} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O},$$

bei unzureichendem Luftzutritt dagegen zu Wasser unter Abscheidung von Schwefel:

$$\underset{\text{Schwefelwasserstoff}}{H^2S} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O} = \underset{\text{Wasser}}{H^2O} + \underset{\text{Schwefel}}{S}$$

Erhitzt zerfällt der Schwefelwasserstoff in seine Bestandtheile und zwar langsam schon bei 400°, schnell und vollständig bei Glühhitze. Das Schwefelwasserstoffgas hat das specifische Gewicht 1,178 (Luft = 1),

Fig. 65.



17 (H = 1). Durch die meisten Metalle wird es zersetzt unter Bildung von Schwefelmetallen und Abscheidung von Wasserstoff; so schwärzen sich Silber, Kupfer, Quecksilber durch Schwefelwasserstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur, andere bedürfen hierzu einer Erhitzung.

Der Schwefelwasserstoff verdankt seine Anwendung in Gasform sowohl, als auch in Lösung der Eigenschaft, Metalle aus ihren Lösungen in charakteristischer Weise als Schwefelmetalle abzuscheiden. Da eine Reihe von Metallen nur in alkalischer Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt wird, andere dagegen auch bei Gegenwart freier Säuren, und wieder andere weder in saurer, noch in neutraler oder alkalischer Lösung eine Abscheidung dadurch erleiden, so kann man sich desselben bedienen, um

die Metalle bei qualitativen und quantitativen Analysen von einander zu scheiden. So wird z. B. das Eisen nur in alkalischer Lösung durch Schwefelwasserstoff als schwarzes Schwefeleisen gefällt:

$$FeSO^4 + 2NH^4OH + H^2S = FeS + (NH^4)^2SO^4 + 2H^2O,$$

$FeSO^4$	+	$2NH^4OH$	+	H^2S	=	FeS
Schwefelsaures Eisen		Ammoniumhydroxyd		Schwefelwasserstoff		Schwefeleisen
+	$(NH^4)^2SO^4$		+	$2H^2O$,		
	Schwefelsaures Ammonium			Wasser		

Kupfer, Blei, Antimon etc. dagegen in saurer Flüssigkeit:

$CuSO^4$	+	H^2S	=	CuS	+	H^2SO^4
Schwefelsaures Kupfer		Schwefelwasserstoff		Schwefelkupfer		Schwefelsäure

Die alkalischen Erden und Alkalien werden nicht durch Schwefelwasserstoff abgeschieden, da ihre Schwefelverbindungen in Wasser löslich sind.

Wasser absorbirt sein dreifaches Volum an Schwefelwasserstoffgas und bildet damit eine den Geruch und die Eigenschaften des Gases besitzende farblose, schwach sauer reagirende Flüssigkeit, welche den Namen Schwefelwasserstoffwasser (*aqua hydrosulfurata*) führt.

Dasselbe wird bereitet, indem man das, durch eine, etwas Wasser enthaltende Waschflasche geleitete Gas in möglichst luftfreies destillirtes Wasser so lange einleitet, bis bei dem Umschütteln der mit dem Finger verschlossenen Flasche, letzterer nicht mehr angezogen, sondern abgestossen wird.

Das Schwefelwasserstoffwasser ist in vollkommen angefüllten, luftdicht verschlossenen Flaschen (mit dem Stopfen nach unten gekehrt) aufzubewahren, da es an der Luft oder in schlecht verschlossenen Gefässen unter Abscheidung von Schwefel, in Folge der Oxydation des Wasserstoffs, sich zersetzt:

$$H^2S + O = H^2O + S.$$

Dieselbe Zerlegung bewirken oxydirende Körper, wie Salpetersäure, Chromsäure etc. Selbst concentrirte Schwefelsäure zersetzt das Gas; — sie kann daher nicht zum Trocknen desselben verwendet werden:

H^2S	+	H^2SO^4	=	SO^2	+	$2H^2O$	+	S
Schwefelwasserstoff		Schwefelsäure		Schwefligsäureanhydrid		Wasser		Schwefel

Chlor, Brom, Jod scheiden ebenfalls Schwefel ab unter Bildung der betreffenden Wasserstoffverbindungen. Da der Schwefelwasserstoff ein heftiges Gift ist, so ist bei dem Arbeiten damit entsprechende Vorsicht anzuwenden.

Ueber Erkennung und Bestimmung siehe S. 108 und S. 118.

Wasserstoffpolysulfide. Ausser dem gasförmigen Schwefelwasserstoffe sind noch einige schwefelreichere Verbindungen des Wasserstoffs, sogenannte Polysulfide, welche eine ölige Beschaffenheit haben, bekannt. Dieselben bilden übelriechende, in Wasser unlösliche ölige Flüssigkeiten, welche schon bei

gewöhnlicher Temperatur langsam in Schwefelwasserstoff und Schwefel zerfallen. Sie enstehen beim Eingiessen von Kalium- oder Calciumpolysulfidlösungen in concentrirte Salzsäure. Da es jedoch schwierig ist, diese Verbindungen rein darzustellen, so ist ihre Zusammensetzung noch nicht mit Sicherheit festgestellt (H^2S^2, H^2S^3, H^2S^6?). Verbindungen des Wasserstoffhexasulfids (H^2S^6) sind von dem Strychnin und dem Brucin durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf akoholische Lösungen jener Körper, bei Gegenwart von Luft dargestellt worden.

Sauerstoff- und Sauerstoff-Wasserstoffverbindungen des Schwefels.

Der Schwefel bildet mit Sauerstoff vier Verbindungen, welche als säurebildende Oxyde oder als Säureanhydride zu bezeichnen sind, da sie in Berührung mit Wasser sich damit zu starken Säuren vereinigen:

SO^2 : Schwefligsäureanhydrid oder Schwefeldioxyd,
SO^3 : Schwefelsäureanhydrid oder Schwefeltrioxyd,
S^2O^3 : Schwefelsesquioxyd,
S^2O^7 : Ueberschwefelsäureanhydrid.

Durch Bindung von Wasser liefern die beiden ersteren:

H^2SO^3 : Schweflige Säure,
H^2SO^4 : Schwefelsäure.

Ausser diesen beiden Säuren sind noch folgende, deren Oxyde bis jetzt noch nicht dargestellt worden sind, bekannt:

H^2SO^2 : Monothionige Säure oder Hydromonothionige Säure,
$H^2S^2O^3$: Unterschweflige Säure oder Dithionige Säure,
$H^2S^2O^6$: Dithionsäure oder Unterschwefelsäure,
$H^2S^3O^6$: Trithionsäure,
$H^2S^4O^6$: Tetrathionsäure,
$H^2S^5O^6$: Pentathionsäure,
$H^2S^2O^7$: Pyroschwefelsäure.

Die Namen dieser letzteren Säuren sind abgeleitet von Thion (*Θειον*, Schwefel); die denselben vorgesetzten griechischen Zahlwörter geben die Anzahl der darin vorhandenen Schwefelatome an.

Schwefligsäureanhydrid, Schwefeldioxyd: SO^2.

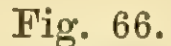
(**S**: 50,0, **O**: 50,0).

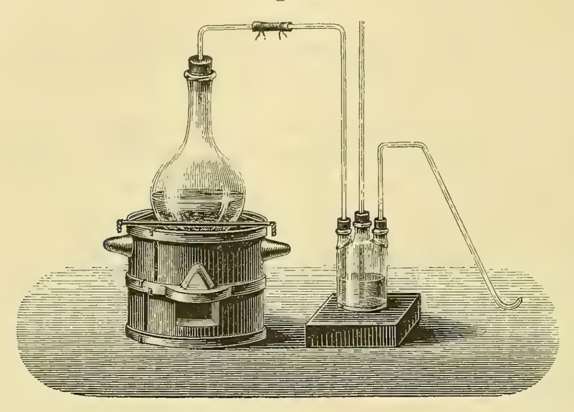
Das Anhydrid der schwefligen Säure ist als das Verbrennungsproduct des Schwefels seit den ältesten Zeiten bekannt, und als solches zum Räuchern und Bleichen verwendet worden. Es findet sich fertig gebildet in den vulcanischen Gasen.

Bildung. Schwefligsäureanhydrid bildet sich nicht nur beim Verbrennen des Schwefels, sondern auch beim Erhitzen schwefelhaltiger

Substanzen an der Luft (Rösten von Kiesen und Blenden etc). Um es darzustellen, erhitzt man concentrirte Schwefelsäure mit gewissen Metallen (Kupfer, Quecksilber, Silber), oder mit Kohle, oder mit Schwefel.

Darstellung. 1) Kupfer und Schwefelsäure. Zu diesem Behufe wird das Kupfer in Gestalt von Drehspähnen oder Blech benutzt, und damit ein Kolben (Fig. 66) halb angefüllt. Auf das Kupfer giesst man soviel englische


Fig. 66.



Schwefelsäure, dass der Kolben damit $^1/_3$ gefüllt ist und erhitzt das Gemisch auf dem Drahtnetze oder im Sandbade bis zur Gasentwickelung. Um ein Uebersteigen der Flüssigkeit zu verhüten, ist aldann das Feuer etwas zu mässigen. Das sich entwickelnde Gas wird zunächst, um es von mitgerissener Schwefelsäure zu befreien, durch eine etwas Wasser enthaltende Waschflasche und dann, je nach dem Zwecke der Darstellung, in Wasser, kohlensaure Natriumlösung etc. geleitet:

$$Cu + 2H^2SO^4 = CuSO^4 + 2H^2O + SO^2$$

Kupfer		Schwefelsäure		Schwefelsaures Kupfer		Wasser		Schwefligsäure-anhydrid

2) Kohle und Schwefelsäure. In einem gleichen Apparate erhitzt man grob gepulverte Holzkohle, welche mit concentrirter Schwefelsäure zu einem dünnen Brei angerührt ist. Hierbei bildet sich neben Schwefligsäure- noch Kohlensäureanhydrid, letzteres beeinträchtigt jedoch weder die Darstellung von wässeriger schwefliger Säure, noch die von schwefligsauren Salzen, da es von den betreffenden Flüssigkeiten nicht absorbirt wird:

$$C + 2H^2SO^4 = CO^2 + 2H^2O + 2SO^2$$

Kohle		Schwefelsäure		Kohlensäure-anhydrid		Wasser		Schwefligsäure-anhydrid

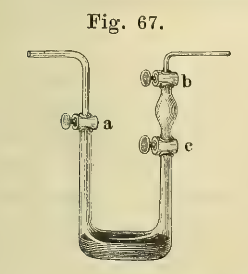
3) Schwefel und Schwefelsäure. 1 Thl. Schwefel wird mit 6 Thln. englischer Schwefelsäure erhitzt (Fig. 66). Der Schwefel schmilzt zunächst und wird allmälig von der Schwefelsäure in Schwefligsäureanhydrid übergeführt:

$$S + 2H^2SO^4 = 2H^2O + 3SO^2$$

Schwefel		Schwefelsäure		Wasser		Schwefligsäure-anhydrid

Will man Schwefligsäureanhydrid im flüssigen Zustande darstellen, so leitet man das nach der Methode 1 oder 3 bereitete Gas zunächst durch Schwefelsäure, die man an Stelle des Wassers in die Waschflasche giesst und dann, nachdem es so getrocknet ist, in ein mit gut schliessenden Glashähnen versehenes U-förmiges Rohr (Fig. 67), welches in eine Kältemischung aus Eis und Kochsalz gestellt wird.

Fig. 67.



Eigenschaften. Das Schwefligsäureanhydrid ist bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses, stechend riechendes Gas, welches bei — 10⁰ oder durch einen Druck von 3 Atmosphären sich in eine farblose, bei — 8⁰ siedende und bei — 75⁰ krystallinisch erstarrende Flüssigkeit verwandelt. Das specifische Gewicht des Gases ist 2,217 (Luft = 1) oder 32 (H = 1), das des flüssigen Schwefligsäureanhydrids 1,49 (Wasser = 1). Von Wasser wird das Gas leicht absorbirt zu einer stechend riechenden, stark sauer reagirenden Flüssigkeit (wässerige schweflige Säure). Ein Volum Wasser nimmt bei 15⁰ 43,5 Volume Gas auf und liefert eine Lösung vom specifischen Gewichte 1,046, entsprechend einem Gehalte von 9,54 Proc. SO^2.

Aus der bei 0⁰ gesättigten Lösung scheiden sich Krystalle von der Formel:

$$SO^2 + 15 H^2O = H^2SO^3 + 14 H^2O$$

ab, welche jedoch schon bei + 4⁰ in Schwefligsäureanhydrid und Wasser zerfallen. In wässeriger Lösung wird das Schwefligsäureanhydrid allmälig bei Luftzutritt in Schwefelsäure übergeführt; schneller vollzieht sich die Umwandlung in Schwefelsäure auf Zusatz von Chlor, Brom, Jod, welche dabei in die Wasserstoffverbindungen sich verwandeln, ebenso durch oxydirende Agentien, wie Chromsäure, Salpetersäure etc. Diese Neigung des Schwefligsäureanhydrids, durch Aufnahme von Sauerstoff und Wasser in Schwefelsäure überzugehen, macht dasselbe zu einem kräftigen Reductionsmittel. Auf diese reducirende Eigenschaft des Schwefligsäureanhydrids ist auch das Bleichen von Farbstoffen durch dasselbe zurückzuführen; indem es hierbei sich mit dem Sauerstoffe des Wassers verbindet, wird Wasserstoff frei gemacht, welcher mit den betreffenden Farbstoffen farblose, durch Auswaschen mit Wasser zu entfernende Verbindungen eingeht:

SO^2	+	$2 H^2O$	=	H^2SO^4	+	$2 H$
Schwefligsäure-anhydrid		Wasser		Schwefel-säure		Wasser-stoff

Werden diese farblosen Wasserstoffverbindungen durch Auswaschen nicht entfernt, so erscheint allmälig die Farbe wieder, indem der Sauerstoff der Luft dieselben unter Bildung von Wasser wieder oxydirt.

Das Schwefligsäureanhydrid hat auch als Antisepticum Verwendung gefunden, da es Pilze und Fäulnisskeime zerstört und es so die dadurch

bedingten Gährungs- und Fäulnissprocesse verhindert; so wird es z. B. zum Schwefeln des Weines, zum Conserviren von Fleisch und ähnlichen, leicht zersetzbaren Substanzen gebraucht.

Schweflige Säure, *acidum sulfurosum*: H^2SO^3, ist im freien Zustande nicht bekannt, sondern nur in wässeriger Lösung und in Salzen. Aus letzteren abgeschieden, zerfällt sie sofort in Schwefligsäureanhydrid und Wasser. Sie ist eine zweibasische Säure und bildet daher, je nachdem 1 oder 2 Atome Wasserstoff durch Metall ersetzt sind, saure und neutrale Salze:

H^2SO^3	$KHSO^3$	K^2SO^3
Schweflige Säure	Saures schwefligsaures Kalium	Neutrales schwefligsaures Kalium

Dieselben scheinen nach der Formel $SO^2\begin{cases}H\\OH\end{cases}$ constituirt zu sein und werden Sulfite genannt.

Erkennung. Die schweflige Säure lässt sich leicht in ihren Lösungen und Salzen durch den stechenden Geruch ihres Anhydrids erkennen, welches letztere entwickeln, wenn sie mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure übergossen werden. Bringt man in das sich entwickelnde Gas ein Papier, welches mit Stärkekleister, dem etwas jodsaures Kalium zugefügt war, getränkt ist, so wird dasselbe selbst bei Gegenwart von sehr geringen Mengen von Schwefligsäureanhydrid gebläut (Jodstärke):

$$2KJO^3 + 5SO^2 + 4H^2O = J^2 + 2KHSO^4 + 3H^2SO^4$$

Jodsaures Kalium, Schwefligsäureanhydrid, Wasser, Jod, Saures schwefelsaures Kalium, Schwefelsäure

Durch einen Ueberschuss von Schwefligsäureanhydrid verschwindet die Blaufärbung wieder, indem das dieselbe bedingende, frei gemachte Jod in Jodwasserstoffsäure übergeführt wird:

$$SO^2 + 2J + 2H^2O = 2HJ + H^2SO^4$$

Schwefligsäureanhydrid, Jod, Wasser, Jodwasserstoff, Schwefelsäure

Letztere Reaction benutzt man, um den Gehalt einer Lösung an Schwefligsäureanhydrid maassanalytisch zu bestimmen, indem man zu einer abgewogenen Menge derselben zunächst etwas Stärkekleister und dann aus einer Gay-Lussac'schen Burette unter Umrühren so viel einer Jodlösung (in Jodkalium) von bekanntem Gehalt zusetzt, bis eine bleibende Blaufärbung eintritt. Aus der Menge der verbrauchten Jodlösung lässt sich dann unter zu Grundelegung obiger Gleichung der Gehalt an SO^2 berechnen.

Da Schwefligsäureanhydrid durch Wasserstoff im *status nascens* in Schwefelwasserstoff übergeführt wird, so lässt es sich auch hierdurch erkennen:

$$SO^2 + 6H = H^2S + 2H^2O.$$

Zu diesem Behufe bringt man etwas von der zu prüfenden Substanz in ein Reagenzglas, in welchem durch schwefelfreies Zink und verdünnte, chemisch reine Schwefelsäure Wasserstoff entwickelt wird und weist alsdann das gebildete Schwefelwasserstoffgas durch ein mit verdünntem Bleiessig getränktes Papier, welches man über das betreffende Reagenzglas hält, nach (Schwärzung von

gebildetem Schwefelblei). Um schweflige Säure gewichtsanalytisch zu bestimmen, führt man dieselbe durch Chlorwasser oder Salpetersäure in Schwefelsäure über und bringt diese in Gestalt von schwefelsaurem Baryum (s. Schwefelsäurebestimmung S. 115) zur Wägung.

Schwefelsäureanhydrid, Schwefeltrioxyd: SO^3.

(S : 40,0, O : 60,0.)

Bildung und Darstellung. Diese auch als wasserfreie Schwefelsäure bezeichnete Verbindung entsteht durch directe Vereinigung von Schwefligsäureanhydrid und Sauerstoff, wenn beide Gase über erhitzten Platinschwamm geleitet werden:

$$SO^2 + O = SO^3.$$

Am leichtesten lässt sich dasselbe darstellen durch gelindes Erhitzen von rauchender Schwefelsäure — einer Lösung von Schwefelsäureanhydrid in Schwefelsäure — und Auffangen der Dämpfe in einer gut gekühlten, trocknen Vorlage. Schwefelsäureanhydrid wird auch erhalten durch Erhitzen vieler schwefelsaurer Salze — von schwefelsaurem Eisen, schwefelsaurem Antimon, saurem schwefelsaurem Kalium etc. — sowie endlich durch Destillation von concentrirter Schwefelsäure mit Phosphorsäureanhydrid:

H^2SO^4	+	P^2O^5	=	SO^3	+	$2HPO^3$
Schwefelsäure		Phosphorsäure-anhydrid		Schwefelsäure-anhydrid		Metaphosphor-säure

Eigenschaften. Das Schwefelsäureanhydrid bildet lange, durchsichtige Prismen, welche bei + 16° schmelzen und bei + 46° sieden. Specifisches Gewicht = 1,9546 (Wasser = 1). Bei längerer Aufbewahrung unterhalb einer Temperatur von 25° verwandelt sich dasselbe in eine andere Modification, welche lange seidenglänzende Nadeln bildet, die erst über 50° schmelzen und sich dabei wieder in die erstere Modification zurück verwandeln.

Das Schwefelsäureanhydrid zieht mit grosser Begierde Wasser an und verbindet sich damit zu Schwefelsäure. Diese Vereinigung vollzieht sich unter Zischen und starker Wärmeentwickelung, wenn man das Anhydrid in Wasser einträgt:

SO^3	+	H^2O	=	H^2SO^4
Schwefelsäure-anhydrid		Wasser		Schwefel-säure

An der Luft stösst es dicke weisse Nebel aus. Im vollkommen trocknen Zustande röthet das Anhydrid das Lackmuspapier nicht. Der Dampf, durch glühende Röhren geleitet, zerfällt in Schwefligsäureanhydrid und Sauerstoff.

Schwefelsäure: H^2SO^4.

Acidum sulfuricum.

($H : 2,04$, $S : 32,65$, $O : 65,31$) oder ($SO^3 : 81,63$, $H^2O : 18,37$).

Geschichtliches. Schon der im achten Jahrhundert lebende Alchemist Geber scheint Schwefelsäure im unreinen Zustande dargestellt zu haben; die erste genauere Beschreibung ihrer Darstellung datirt aus dem 15ten Jahrhundert von Basilius Valentinus, welcher dieselbe aus Eisenvitriol bereitete. Das jetzt gebräuchliche Verfahren der Darstellung aus Schwefel soll von Cornelius Drebbel gegen die Mitte des 18. Jahrhunderts in England angewendet worden sein. Die Einführung der Bleikammern: 1746, ist das Verdienst von Roebuck. Die richtige Zusammensetzung ermittelte 1777 Lavoisier.

Vorkommen. Im freien Zustande findet sich die Schwefelsäure in Gewässern, welche in der Nähe von Vulcanen entspringen, indem das von dem Wasser gelöste Schwefligsäureanhydrid durch den Sauerstoff der Luft allmälig zu Schwefelsäure oxydirt wird. So enthält der in den Anden entspringende Rio vinagre $^1/_{10}$ Proc., eine Quelle am Paramo de Ruiz in Neu-Granada sogar nahezu $^3/_{10}$ Proc. Schwefelsäure. Ein höchst merkwürdiges weiteres Vorkommen freier Schwefelsäure ist das in dem Drüsensafte einer sicilianischen Schnecke, Doleum galea. Gebunden findet sich Schwefelsäure in den natürlichen Sulfaten, z. B. Gyps: $CaSO^4 + 2H^2O$, Anhydrit: $CaSO^4$, Schwerspath: $BaSO^4$, Coelestin: $SrSO^4$, Kieserit: $MgSO^4 + H^2O$, etc.

Bildung und Darstellung. Die Darstellung dieser wichtigsten aller Säuren geschieht nur fabrikmässig und bildet dieselbe einen der Hauptfabrikationszweige der chemischen Industrie. Die Darstellung der Schwefelsäure basirt auf einer Oxydation des Schwefligsäureanhydrids, welche sich mit Leichtigkeit vollzieht, wenn dasselbe mit Wasser, Luft und Salpetersäure zusammengebracht wird. Letztere wird dabei allmälig zu Stickoxyd, (NO), reducirt, welches durch atmosphärischen Sauerstoff wieder in höhere Oxydationsstufen des Stickstoffs zurück verwandelt wird, um dann von Neuem oxydirend zu wirken.

Das hierzu erforderliche Schwefligsäureanhydrid wird entweder durch Verbrennen von Schwefel oder durch Rösten von Schwefelkies erzeugt und dasselbe alsdann gemischt mit atmosphärischer Luft in die sogenannten Bleikammern — grosse viereckige, aus Bleiplatten zusammengefügte und von einem hölzernen Gerüste umgebene Kammern — geleitet. Solcher Kammern sind gewöhnlich drei vorhanden, von denen die erste und letzte kleiner, die mittlere dagegen dem Rauminhalte nach die grösste ist. Der Wasserdampf wird unter einem Drucke von 2 bis 3 Atmosphären direct aus einem Dampfkessel in die Kammern geleitet. Die Salpetersäure wird entweder als solche in die Kammern gebracht, indem man dieselbe in einem dünnen Strahle aus Reservoiren, welche ausserhalb derselben stehen, auf Terrassen von Steingut, die sich innerhalb der ersten Kammer befinden, fliessen lässt, oder indem man gusseiserne Kästen oder Pfannen mit einem Gemische aus salpetersaurem Natrium und Schwefelsäure beschickt,

dieselben durch die Hitze des Schwefel- oder Kiesofens, über welchen sie gestellt sind, erhitzt und die sich entwickelnden salpetersäurehaltigen Dämpfe in die erste Kammer einleitet. In den meisten Schwefelsäurefabriken befindet sich zwischen dem Kies- oder Schwefelofen und der ersten Kammer, und ferner hinter der dritten Kammer je ein aus Bleiplatten zusammengefügter, innen mit einem Mantel aus feuerfesten Backsteinen ausgekleideter, 14 bis 15 Meter hoher Thurm, welcher mit Coaksstücken gefüllt ist. Der hinter der letzten Bleikammer befindliche Thurm (Gay-Lussac'scher Thurm), in welchem aus einem darüber befindlichen Reservoire concentrirte Schwefelsäure langsam niederfliesst, hat den Zweck, die aus der letzten Kammer austretenden, unverbrauchten niederen Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs — nitrosen Gase —, die sich in der Schwefelsäure auflösen, zu sammeln. Die aus dem Gay-Lussac'schen Apparate unten abfliessende, mit nitrosen Gasen gesättigte Schwefelsäure, wird durch Luftdruck auf den zwischen dem Kies- oder Schwefelofen und der ersten Bleikammer befindlichen Coaksthurm (Glover-Thurm) gepumpt und fliesst hier gleichzeitig mit verdünnter Schwefelsäure — Kammersäure —, welche in einem darüber befindlichen Reservoire enthalten ist, langsam nieder. In den unteren Theil dieses Thurmes wird direct das heisse Schwefligsäureanhydrid, gemengt mit Luft, aus den Kies- oder Schwefelöfen eingeleitet, und so einestheils die niederfliessende Schwefelsäure durch das durchströmende heisse Schwefligsäureanhydrid vollständig von Salpetersäure und anderen Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs befreit — denitrirt —, anderentheils auch noch durch die hohe Temperatur der eintretenden Gase concentrirt. Aus dem Glover-Thurm gelangt dann das auf ungefähr 70⁰ abgekühlte Schwefligsäureanhydrid in die erste Bleikammer, um hier weiter durch die vorhandene Salpetersäure zu Schwefelsäure oxydirt zu werden.

Der Process, welcher sich innerhalb der Bleikammern vollzieht, ist noch nicht in seinen einzelnen Reactionen mit Sicherheit klar gelegt, jedoch dürfte derselbe im Wesentlichen durch folgende Gleichungen einen Ausdruck finden:

1)	SO^2 Schwefligsäure-anhydrid	+	$2HNO^3$ Salpetersäure	=	H^2SO^4 Schwefelsäure	+	$2NO^2$ Untersalpeter-säure
2)	$3NO^2$ Untersalpetersäure	+	H^2O Wasser	=	$2HNO^3$ Salpetersäure	+	NO Stickoxyd
3)	NO Stickoxyd	+	O Sauerstoff	=	NO^2 Untersalpetersäure		

---

1)	SO^2 Schwefligsäure-anhydrid	+	$2HNO^3$ Salpetersäure	=	H^2SO^4 Schwefelsäure	+	$2NO^2$ Untersalpeter-säure		
2)	$4NO^2$ Untersalpeter-säure	+	H^2O Wasser	=	N^2O^3 Salpetrig-säureanhydrid	+	$2HNO^3$ Salpetersäure		
3)	N^2O^3 Salpetrig-säureanhydrid	+	SO^2 Schweflig-säure-anhydrid	+	H^2O Wasser	=	H^2SO^4 Schwefel-säure	+	$2NO$ Stickoxyd
4)	$2NO$ Stickoxyd	+	O Sauerstoff	=	N^2O^3 Salpetrig-säureanhydrid				

Nach vorstehenden Gleichungen müsste eine kleine Menge Salpetersäure eine unbeschränkte Menge von Schwefligsäureanhydrid in Schwefelsäure verwandeln. In der Praxis ist dies jedoch nicht der Fall, weil Verluste an Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs trotz der Anwendung des Gay-Lussac'schen und des Glover-Thurms nicht zu vermeiden sind.

Fehlt es bei der Fabrikation der Schwefelsäure an Wasser, so bilden sich die sogenannten Bleikammerkrystalle: $HNSO^5 = SO^2 \begin{cases} OH \\ NO^2 \end{cases}$, welche durch Wasser in Salpetrigsäureanhydrid und Schwefelsäure zerlegt werden:

$$2\,SO^2 \begin{cases} OH \\ NO^2 \end{cases} + H^2O = 2\,H^2SO^4 + N^2O^3.$$

Die stärkste Schwefelsäure, welche sich in den Bleikammern darstellen lässt, enthält 60 bis 64 Proc. H^2SO^4 — Kammersäure —. Die weitere Concentration derselben geschieht zunächst in Bleipfannen, bis die Säure 75 bis 77 Proc. H^2SO^4 enthält, und schliesslich in Platingefässen, welche die Gestalt eines Destillirapparates besitzen. An Stelle der Platinapparate hat man auch zur weiteren Concentration der Schwefelsäure dünne, möglichst gleichmässige Glasretorten, welche in grösserer Anzahl in Sandbädern erhitzt werden, verwendet.

Eigenschaften. Reine Schwefelsäure: H^2SO^4, lässt sich weder durch Eindampfen, noch durch fortgesetztes Destilliren der wasserhaltigen darstellen. Die auf diese Weise möglichst concentrirte Säure enthält immer noch 1,5 Proc. Wasser ($H^2SO^4 + {}^1/_{12}\,H^2O$). Kühlt man dieselbe jedoch auf 0^0 ab, so scheiden sich farblose, prismatische Krystalle der reinen Säure: H^2SO^4, ab, welche bei $+ 10{,}5^0$ schmelzen und bei 0^0 ein specifisches Gewicht von 1,854, bei 15^0 von 1,842 (Wasser = 1) besitzen. Die einmal geschmolzene Säure bleibt gewöhnlich beim Erkalten, selbst bei niederer Temperatur als 0^0, flüssig. Bei gewöhnlicher Temperatur bildet dieselbe ein farb- und geruchloses, dickflüssiges, nicht rauchendes Liquidum. Beim Erwärmen fängt sie bei 30 bis 40^0 durch Abgabe von Schwefelsäureanhydrid an zu rauchen, steigert man die Temperatur, so nimmt die Zerlegung in Schwefelsäureanhydrid und Wasser zu, bis ungefähr 3 Proc. Anhydrid abgegeben sind und dann bei 338^0 eine Säure, welche 1,5 Proc. Wasser enthält, destillirt.

Bei Rothgluth zerfällt die Schwefelsäure in Schwefligsäureanhydrid, Wasser und Sauerstoff:

$$H^2SO^4 = SO^2 + H^2O + O.$$

Die concentrirte Schwefelsäure zieht mit grosser Begierde Wasser an, und wird daher häufig zum Trocknen von Gasen oder festen Körpern, sowie auch zum Concentriren von Flüssigkeiten bei gewöhnlicher Temperatur, welche man in geschlossenen Räumen (Exsicatoren) darüber längere Zeit aufbewahrt, benutzt. Auf die meisten organischen Körper wirkt sie zerstörend ein, indem sie ihnen die Elemente des Wassers entzieht und so aus einzelnen, wie Zucker, Holz etc. Kohle abscheidet, sie verkohlt. Bei dem Vermischen mit Wasser macht sich eine bedeutende Erwärmung und Verringerung des Volums (Contraction) bemerkbar. Dieser heftigen

Erwärmung wegen ist die concentrirte Schwefelsäure bei der Verdünnung mit Wasser stets nur in einem dünnen Strahle unter Umrühren in das Wasser zu giessen. *Nie verfahre man umgekehrt und giesse das Wasser in die Schwefelsäure!*

Die Schwefelsäure ist eine starke zweibasische Säure, welche ebenso wie die schweflige Säure zwei Reihen von Salzen liefert:

H^2SO^4	$NaHSO^4$	Na^2SO^4
Schwefelsäure	Saures schwefelsaures Natrium	Neutrales schwefelsaures Natrium

Die Salze der Schwefelsäure werden *Sulfate* genannt.

Die meisten Metalle werden durch die Schwefelsäure gelöst und in schwefelsaure Salze übergeführt, und zwar geschieht dies bei Anwendung von kalter verdünnter Schwefelsäure unter Entwicklung von Wasserstoff:

Zn	+	H^2SO^4	=	$2H$	+	$ZnSO^4$
Zink		Schwefelsäure		Wasserstoff		Schwefelsaures Zink

bei Anwendung von heisser, concentrirter Säure unter Entwicklung von Schwefligsäureanhydrid:

Cu	+	$2H^2SO^4$	=	SO^2	+	$2H^2O$	+	$CuSO^4$
Kupfer		Schwefelsäure		Schwefligsäureanhydrid		Wasser		Schwefelsaures Kupfer

Auch die Salze der meisten Säuren werden durch die Schwefelsäure zerlegt, indem die betreffende Säure abgespalten und schwefelsaures Salz gebildet wird, z. B.:

$NaCl$	+	H^2SO^4	=	$NaHSO^4$	+	HCl
Chlornatrium		Schwefelsäure		Saures schwefelsaures Natrium		Chlorwasserstoff

Erkennung. Die concentrirte Schwefelsäure ist leicht an dem hohen specifischen Gewichte, an der starken Erwärmung, welche man beim Vermischen mit Wasser beobachtet, an der Schwärzung von Zucker, Holz etc., sowie an der Entwicklung von Schwefligsäureanhydrid bei dem Erhitzen mit etwas Kupfer zu erkennen. Um freie verdünnte Schwefelsäure nachzuweisen, verdampft man die zu prüfende Flüssigkeit in einem Porcellanschälchen unter Zusatz von einem Körnchen Zucker. Ist freie Schwefelsäure vorhanden, so tritt eine Schwärzung des Rückstandes ein. Im freien und im gebundenen Zustande kennzeichnet sich ferner die Schwefelsäure durch die Fällung der Baryumsalze in salzsaurer oder salpetersaurer Lösung, indem hierdurch ein weisser, specifisch schwerer, in Wasser und Säuren unlöslicher Niederschlag von schwefelsaurem Baryum erzeugt wird, z. B.:

Na^2SO^4	+	$BaCl^2$	=	$2NaCl$	+	$BaSO^4$
Schwefelsaures Natrium		Chlorbaryum		Chlornatrium		Schwefelsaures Baryum

Schwefelsaure Salze, welche in Wasser und in Säuren unlöslich sind, werden durch Kochen mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem

Natrium, oder besser und vollständiger durch Schmelzen mit der dreifachen Menge wasserfreien kohlensauren Natriums in kohlensaure Salze und schwefelsaures Natrium verwandelt. Die so erhaltene alkalische Lösung, im letzteren Falle die mit heissem Wasser aufgeweichte Schmelze, wird filtrirt, der Rückstand genügend ausgewaschen, das Filtrat mit Salzsäure angesäuert und alsdann dieses mit Chlorbariumlösung gefällt.

Die quantitative Bestimmung der Schwefelsäure geschieht ebenfalls in Gestalt von schwefelsaurem Baryum (s. S. 115), indem man stark verdünnte salzsaure Lösungen derselben oder des zu untersuchenden, Schwefelsäure enthaltenden Salzes mit Chlorbaryum, salpetersaure mit salpetersaurem Baryum fällt. Im letzteren Falle ist das geglühte schwefelsaure Baryum von mitgefälltem salpetersaurem Baryum, welches selbst durch anhaltendes Auswaschen mit heissem Wasser nicht vollständig entfernt werden kann, durch Ausziehen mit Salzsäure und nochmaliges Auswaschen zu befreien.

Je nach der Reinheit und Concentration der Schwefelsäure unterscheidet man im Handel rohe, reine und rauchende Säure.

I. Rohe Schwefelsäure.

Syn.: *Acidum sulfuricum crudum s. anglicum.*

Die rohe, nach vorstehenden Angaben fabrikmässig dargestellte Schwefelsäure führt gewöhnlich den Namen englische Schwefelsäure, weil sie zuerst in England gewonnen, und von dort aus nach dem Continente gebracht wurde. Dieselbe ist eine klare, farblose, bisweilen von hineingefallenen organischen Substanzen schwach gelblich gefärbte, ölige Flüssigkeit vom specifischen Gewichte 1,830 bis 1,833, entsprechend einem Gehalte von 91,8 bis 93,1 Proc. H^2SO^4. Auf 0° abgekühlt, scheidet sie, namentlich wenn sie zuvor noch mit etwas Wasser verdünnt war, grosse farblose, prismatische Krystalle: $H^2SO^4 + H^2O$, ab.

Die englische Schwefelsäure enthält in Folge ihrer fabrikmässigen Darstellung mannigfache Verunreinigungen; so stets schwefelsaures Blei, welches bei der Verdünnung mit Wasser allmälig sich als ein weisser Niederschlag abscheidet, ferner kleine Mengen von Eisen, schweflige Säure, arsenige Säure, Arsensäure, selenige Säure und bisweilen auch Salpetersäure und Oxyde des Stickstoffs.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit der rohen Schwefelsäure ergiebt sich zunächst durch die Farbe, durch das richtige specifische Gewicht und die vollständige Flüchtigkeit; wenigstens dürfen einige Tropfen nach dem Verdunsten auf einem blanken Platinbleche nur einen kaum bemerkbaren Rückstand hinterlassen. Die weitere Prüfung beschränkt sich auf den Nachweis des Arsens, des Selens, der Salpetersäure und der Oxyde des Stickstoffs, welche die Anwendung der rohen Säure bisweilen sehr beeinträchtigen.

1) Arsen. a. (Nach Bettendorf.) Die zu prüfende Schwefelsäure wird in einem Reagenzglase mit einem gleichen Volume Wassers gemischt, hierauf diese erkaltete Mischung in die doppelte Menge einer kaltgesättigten Auflösung

von Zinnchlorür in rauchender Salzsäure[1]) gegossen, und das Ganze einige Zeit (30 bis 45 Minuten) kalt stehen gelassen. Es darf keine Bräunung oder Abscheidung brauner Flocken von metallischem Arsen erfolgen. Die Reaction tritt namentlich dann deutlich hervor, wenn man durch die Flüssigkeitsschicht hindurch gegen einen weissen Untergrund sieht und man damit die Färbung eines zuvor mit der Hälfte Wasser verdünnten gleichen Volums Zinnchlorürlösung, die sich in einem gleich weiten Reagenzglase befindet, vergleicht. (Nicht zu verwechseln mit einer Abscheidung rothen Selens!)

As^2O^3	+	$3\,SnCl^2$	+	$6\,HCl$	=	$2\,As$	+	$3\,SnCl^4$	+	$3\,H^2O$
Arsenigsäure-anhydrid		Zinnchlorür		Chlor-wasserstoff		Arsen		Zinnchlorid		Wasser

b. (Bei Anwesenheit von Selen.) Die mit der fünffachen Menge Wassers verdünnte Schwefelsäure gebe, nachdem das abgeschiedene schwefelsaure Blei abfiltrirt und die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt worden ist, selbst bei längerem Stehen keine gelbe Trübung oder gelbe Fällung von Schwefelarsen. Dieser hierdurch entstehende Niederschlag ist ebenso, wie der eventuell durch etwas Schwefelblei braun gefärbte, noch dadurch als schwefelarsenhaltig zu charakterisiren, dass man ihn nach dem Auswaschen mit Wasser, mit Ammoniak oder kohlensaurer Ammoniumlösung digerirt und das Filtrat mit Salzsäure sauer macht, wodurch das etwa gelöste Schwefelarsen wieder in gelben Flocken abgeschieden wird (s. S. 131).

2) Selen. Die mit dem doppelten Volume Wassers verdünnte Schwefelsäure gebe a) bei dem Vermischen mit dem halben Volume wässeriger schwefliger Säure nach längerem Stehen in der Kälte oder nach gelinder Erwärmung keine Rothfärbung von ausgeschiedenem Selen:

H^2SeO^3	+	$2\,SO^2$	+	H^2O	=	$2\,H^2SO^4$	+	Se
Selenige Säure		Schwefligsäure-anhydrid		Wasser		Schwefelsäure		Selen

b) ebensowenig trete eine Rothfärbung bei dem Versetzen mit etwas Zinnchlorürlösung und gelindem Erwärmen der Mischung ein:

H^2SeO^3	+	$2\,SnCl^2$	+	$4\,HCl$	=	Se	+	$2\,SnCl^4$	+	$3\,H^2O$
Selenige Säure		Zinnchlorür		Chlorwasserstoff		Selen		Zinnchlorid		Wasser

3) Salpetersäure etc. Die zu prüfende Schwefelsäure wird mit einem gleichen Volume Wassers gemischt und zu der heissen Flüssigkeit vorsichtig Eisenvitriollösung derartig gegossen, dass keine Mischung, sondern nur eine Schichtung der beiden Flüssigkeiten bewirkt wird. Es darf an der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten, selbst nach längerer Zeit, sich keine braune Zone — Lösung von Stickoxyd in Eisenvitriollösung — bemerkbar machen. Schwefelsäure, welche Selenigsäureanhydrid enthält, liefert eine ähnliche, jedoch mehr roth gefärbte Zone von ausgeschiedenem Selen, welches jedoch nach längerer Zeit, schneller nach dem Verdünnen mit Wasser, sich als ein rothes Pulver absetzt. War die Reaction dagegen nur durch Salpetersäure veranlasst, so entseht kein Niederschlag.

---

[1]) Bereitet durch vollständiges Sättigen von zerriebenem Zinnchlorür, welches mit Salzsäure zu einem dünnen Brei angeschüttelt ist, mit gewaschenem Chlorwasserstoffgas und Filtriren durch Asbest nach mehrtägigem Absetzen.

II. Reine Schwefelsäure.

Syn.: *Acidum sulfuricum purum s. rectificatum.*

Auch die als rectificirte Schwefelsäure im Handel befindliche Säure pflegt nicht im pharmaceutischen Laboratorium, sondern nur in chemischen Fabriken, durch Destillation der rohen, arsenfreien Säure bereitet zu werden. Dieselbe wird in Retorten von möglichst dünnem und gleichmässigem Glase, welche direct mit einer Vorlage versehen sind, ausgeführt. Dabei tritt häufig ein heftiges, stossweises Kochen ein, indem sich bei einer gewissen Concentration schwefelsaures Blei, welches die rohe Säure stets mehr oder minder gelöst enthält, auf dem Boden der Retorte absetzt. Um dies zu vermeiden, erhitzt man weniger den Boden der Retorte, unter welchen man deshalb eine mehrere Centimeter dicke Sand- oder Ascheschicht bringt, als die nur von einer sehr dünnen Sandschicht umgebenen Seitenwände derselben. Nachdem circa $^1/_{10}$ überdestillirt ist, wird die Vorlage durch eine andere, vollkommen trockne, zuvor etwas erwärmte ersetzt und alsdann die Destillation so lange fortgesetzt, bis ungefähr noch $^1/_{10}$ der angewendeten rohen Säure in der Retorte vorhanden ist.

Eigenschaften. Die reine rectificirte Schwefelsäure ist eine farblose, geruchlose, ölige Flüssigkeit vom specifischen Gewichte 1,840 bei 15^0, entsprechend 98,5 Proc. H^2SO^4. Sie besitzt somit die höchste Concentration, welche sich durch Destillation von Schwefelsäure erzielen lässt.

Prüfung. Die normale Beschaffenheit der reinen Schwefelsäure ergiebt sich zunächst durch das richtige specifische Gewicht, die vollkommene Flüchtigkeit und die selbst beim Erwärmen im Wasserbade vollständige Farb- und Geruchlosigkeit. Die Anwesenheit von schwefliger Säure würde hierbei sich sowohl durch den Geruch, als auch durch die Blaufärbung eines darüber gehaltenen, mit jodsäurehaltigem Stärkekleister bestrichenen Papieres anzeigen (s. S. 142).

Blei. Die mit dem dreifachen Volume Alkohols gemischte Säure zeige weder sofort, noch nach längerem Stehen eine weisse Trübung von ausgeschiedenem schwefelsaurem Blei.

Metalle. Sättigt man die mit der fünffachen Menge Wassers verdünnte Säure durch Schwefelwasserstoff, so darf selbst nach längerem Stehen keine farbige Trübung oder Fällung sich bemerkbar machen.

Salpetersäure. Durch Eintragen der Säure in ein gleiches Volum Wasser, welches mit einem Tropfen Indigolösung blassblau gefärbt ist, werde diese Färbung, selbst nachdem die Mischung nahezu bis zum Kochen erhitzt ist, nicht verändert. Ebenso zeige sich bei der Ueberschichtung der Schwefelsäure mit einem gleichen Volume schwefelsaurer Eisenoxydullösung, selbst bei längerem Stehen, keine braune Zone.

Schweflige Säure und Oxyde des Stickstoffs. Die Säure in ein 3- bis 4faches Volum Wasser, welches durch Zusatz eines Tropfens übermangan-

saurer Kaliumlösung blassrosa gefärbt ist, tropfenweise eingetragen, bewirke kein Verschwinden oder Erblassen der Färbung.

Arsen. Um sich von der Abwesenheit des Arsens zu überzeugen, kann man zunächst die unter englischer Schwefelsäure angegebenen Reactionen benutzen, welche schon äusserst geringe Spuren von Arsen anzeigen. Soll die vollständige Abwesenheit von Arsen constatirt werden, so ist die Säure in dem Marsh'schen Apparate mit arsenfreiem Zink (siehe unter Arsen) zu prüfen. Die von der Pharmac. germ. vorgeschlagene Prüfungsmethode in einem extemporirten Marsh'schen Apparate, ist aus Gründen, welche unter *Acidum hydrochloratum purum* erörtert werden sollen, nicht ausführbar.

Gehalt der wässerigen Schwefelsäure an Schwefelsäureanhydrid, SO^3, und Schwefelsäurehydrat, H^2SO^4, nach Bineau.

Aräometergrade Baumé	Specif. Gewicht	Bei 0⁰ Procente		Bei 15⁰ Procente	
		H^2SO^4	SO^3	H^2SO^4	SO^3
5	1,036	5,1	4,2	5,4	4,5
10	1,075	10,3	8,4	10,9	8,9
15	1,116	15,5	12,7	16,3	13,3
20	1,161	21,2	17,3	22,4	18,3
25	1,209	27,2	22,2	28,3	23,1
30	1,262	33,6	27,4	34,8	28,4
33	1,296	37,6	30,7	38,9	31,8
35	1,320	40,4	33,0	41,6	34,0
36	1,332	41,7	34,1	43,0	35,1
37	1,345	43,1	35,2	44,3	36,2
38	1,357	44,5	36,3	45,5	37,2
39	1,370	45,9	37,5	46,9	38,3
40	1,383	47,3	38,6	48,4	39,5
41	1,397	48,7	39,7	49,9	40,7
42	1,410	50,0	40,8	51,2	41,8
43	1,424	51,4	41,9	52,5	42,9
44	1,438	52,8	43,1	54,0	44,1
45	1,453	54,3	44,3	55,4	45,2
46	1,468	55,7	45,5	56,9	46,4
47	1,483	57,1	46,6	58,2	47,5
48	1,498	58,5	47,8	59,6	48,7
49	1,514	60,0	49,0	61,1	50,0

Aräometer-grade Baumé	Specif. Gewicht	Bei 0⁰ Procente		Bei 15⁰ Procente	
		H^2SO^4	SO^3	H^2SO^4	SO^3
50	1,530	61,4	50,1	62,6	51,1
51	1,546	62,9	51,3	63,9	52,2
52	1,563	64,4	52,6	65,4	53,4
53	1,580	65,9	53,8	66,9	54,6
54	1,597	67,4	55,0	68,4	55,8
55	1,615	68,9	56,2	70,0	57,1
56	1,634	70,5	57,5	71,6	58,4
57	1,652	72,1	58,8	73,2	59,7
58	1,671	73,6	60,1	74,7	61,0
59	1,691	75,2	61,4	76,3	62,3
60	1,711	76,9	62,8	78,0	63,6
61	1,732	78,6	64,2	79,8	65,1
62	1,753	80,4	65,7	81,7	66,7
63	1,774	82,4	67,2	83,9	68,5
64	1,796	84,6	69,0	86,3	70,4
65	1,819	87,4	71,3	89,5	73,0
65,5	1,830	89,1	72,2	91,8	74,9
65,8	1,837	90,4	73,8	94,5	77,1
66	1,842	91,3	74,5	100,0	81,6

III. Rauchende Schwefelsäure.

Syn.: *Acidum sulfuricum fumans s. oleum vitrioli, Vitriolöl.*

Diese auch als Nordhäuser Schwefelsäure oder als Vitriolöl bezeichnete Säure ist ihrer Darstellungsweise nach die älteste der Schwefelsäuren. Sie führt den Namen Nordhäuser Schwefelsäure, weil sie früher am Fusse des Harzes, in der Gegend von Nordhausen, durch Destillation von wasserfreiem Eisenvitriol: $FeSO^4$, in thönernen Retorten dargestellt wurde.

Derselbe zerfällt dabei in Eisenoxyd, welches in den Retorten zurückbleibt — *Caput mortuum* oder *Colcothar vitrioli* —, Schwefligsäureanhydrid und Schwefelsäureanhydrid, welche in Vorlagen, in denen sich wenig Wasser oder englische Schwefelsäure befindet, aufgefangen werden:

$2FeSO^4$	=	Fe^2O^3	+	SO^2	+	SO^3
Schwefelsaures Eisen		Eisenoxyd		Schwefligsäure-anhydrid		Schwefelsäure-anhydrid

Jetzt wird die rauchende Schwefelsäure hauptsächlich in Böhmen fabricirt, und zwar ist man bei der Entwässerung des Eisenvitriols darauf bedacht, den-

selben durch fortgesetztes Rösten möglichst vollständig in basisch-schwefelsaures Eisenoxyd zu verwandeln, welches dann bei der Destillation in den gleichen Apparaten kein Schwefligsäureanhydrid, sondern nur Schwefelsäureanhydrid liefert:

$Fe^2S^2O^9$	=	Fe^2O^3	+	$2SO^3$
Basisch schwefelsaures Eisenoxyd		Eisenoxyd		Schwefelsäureanhydrid

Eigenschaften. Die rauchende Schwefelsäure ist eine dicke, ölige, meist durch organische Substanzen mehr oder minder braun gefärbte Flüssigkeit, die an der Luft dichte weisse Dämpfe von Schwefelsäureanhydrid, welches sich mit dem Wasserdampfe der Atmosphäre zu Schwefelsäure vereinigt, ausstösst. Sie soll nach der Pharm. germ. ein specifisches Gewicht von 1,860 bis 1,900 besitzen, jedoch hat die Handelswaare selten mehr als 1,855 bis 1,865. Die rauchende Schwefelsäure enthält Pyroschwefelsäure oder Dischwefelsäure: $H^2S^2O^7$, die als eine Verbindung gleicher Molecüle Schwefelsäure und Schwefelsäureanhydrid: $H^2SO^4 + SO^3$, oder als eine anhydrische Säure der Schwefelsäure:

$$2H^2SO^4 - H^2O = H^2S^2O^7$$

angesehen werden kann. Derselben dürfte die Constitution:

$$SO^2 \left\langle \begin{matrix} OH \\ \\ O \\ \\ OH \end{matrix} \right\rangle SO^2$$

zukommen.

Kühlt man die rauchende Schwefelsäure ab, so scheidet sich die Pyroschwefelsäure in grossen farblosen Krystallen, die bei 35^0 schmelzen, aus. Beim Erwärmen zerfällt die Pyroschwefelsäure in Schwefelsäure und Schwefelsäureanhydrid, daher die leichte Darstellung des letzteren aus rauchender Schwefelsäure:

$$H^2S^2O^7 = H^2SO^4 + SO^3.$$

Mit Wasser zusammengebracht, verwandelt sie sich unter heftiger Wärmeentwickelung in Schwefelsäure:

$$H^2S^2O^7 + H^2O = 2H^2SO^4.$$

Prüfung. Die rauchende Schwefelsäure enthält stets kleinere oder grössere Mengen von Schwefligsäureanhydrid, häufig auch Selen und selenige Säure. Ein Arsengehalt, welcher nur durch die in den Vorlagen vorgelegte englische Schwefelsäure hineinkommen kann, ist ebenso wie dort angegeben zu ermitteln. Es wird sich jedoch empfehlen, die mit Wasser verdünnte Säure vor der Behandlung mit Schwefelwasserstoff erst durch Erwärmen vom Schwefligsäureanhydrid zu befreien.

Die Concentration ergiebt sich ausser durch das specifische Gewicht, meist schon durch das starke Rauchen der Säure an der Luft zu erkennen. Die sonstige gute Beschaffenheit documentirt sich weiter durch die Flüchtigkeit, indem einige Tropfen auf einem Platinbleche erhitzt, nur einen sehr unbedeuten-

den Rückstand hinterlassen dürfen (Erkennung von Beimengungen wie saures schwefelsaures Kalium und Natrium: $KHSO^4$, $NaHSO^4$ etc.).

Selen. Das gelöste Selen kann leicht durch einen röthlichen Niederschlag erkannt werden, welcher nach längerer Zeit sich aus einem Gemisch gleicher Volumina Wasser, Schwefelsäure und Alkohol abscheidet.

Ueber den Nachweis der selenigen Säure siehe unter roher Schwefelsäure.

Schwefelsesquioxyd: S^2O^3. Bläulich grüne, dem Malachit ähnliche krystallinische Krusten. Dargestellt durch Eintragen von trocknen Schwefelblumen in frisch bereitetes flüssiges Schwefelsäureanhydrid:

$$SO^3 + S = S^2O^3.$$

Es zerfällt leicht in Schwefligsäureanhydrid und Schwefel:

$$2S^2O^3 = 3SO^2 + S.$$

Ueberschwefelsäureanhydrid: S^2O^7. Oelige, bei 0° krystallinisch erstarrende Tropfen oder durchsichtige Nadeln, darzustellen durch Vereinigung von trocknem Schwefligsäureanhydrid und Sauerstoff unter Einfluss eines starken elektrischen Stromes:

$$2SO^2 + 3O = S^2O^7.$$

Durch Erwärmen zerfällt die Verbindung in Schwefelsäureanhydrid und Sauerstoff; durch Wassser in Schwefelsäure und Sauerstoff.

Monothionige Säure: H^2SO^2. Gelbe, stark reducirende, leicht zersetzbare Flüssigkeit, erhalten durch Auflösen von Eisen oder Zink in wässeriger schwefliger Säure, welche sich in einem verschlossenen Gefässe befindet. Der hierdurch frei gemachte Wasserstoff bewirkt im *status nascens* eine Reduction der schwefligen Säure:

$$H^2SO^3 + 2H = H^2O + H^2SO^2.$$

Die Säure zerfällt leicht in Schwefligsäureanhydrid, Wasser und Schwefel:

$$2H^2SO^2 = SO^2 + 2H^2O + S.$$

Unterschweflige Säure oder dithionige Säure: $H^2S^2O^3$. Die unterschweflige Säure ist nicht im freien Zustande bekannt, sondern nur in ihren Salzen, von denen die Natriumverbindung: $Na^2S^2O^3 + 5H^2O$, die bekannteste ist. Man erhält dieselbe durch Kochen von schwefligsaurer Natriumlösung mit Schwefel:

$$Na^2SO^3 + S = Na^2S^2O^3.$$

Unterschwefligsaures Natrium bildet sich ferner bei dem Einleiten von Schwefligsäureanhydrid in Schwefelnatriumlösung, wobei sich Schwefel abscheidet:

$$2Na^2S + 3SO^2 = 2Na^2S^2O^3 + S$$

sowie neben Natriumpolysulfid bei dem Kochen von Natriumhydroxyd mit Schwefel (vergl. S. 132 und 133 *Sulf. praecip.*). Versucht man die unterschweflige Säure durch eine stärkere Säure — Salzsäure, Schwefelsäure — aus einem ihrer Salze abzuscheiden, so zerfällt sie in Schwefligsäureanhydrid, Wasser und Schwefel:

$Na^2S^2O^3$	+	$2HCl$	=	$2NaCl$	+	SO^2	+	S	+	H^2O
Unterschwefligsaures Natrium		Chlorwasserstoff		Chlornatrium		Schwefligsäureanhydrid		Schwefel		Wasser

Lösungen von Blei-, Silber-, Quecksilberoxydsalzen werden von den Salzen der unterschwefligen Säure zunächst weiss gefällt (unterschwefligsaures Blei, unterschwefligsaures Silber, unterschwefligsaures Quecksilber); ein Ueberschuss an

unterschwefligsaurem Salz löst die Niederschläge als Doppelverbindungen wieder auf, während beim Stehen, und noch schneller beim Erwärmen sie sich zu schwarzen Schwefelverbindungen und schwefelsauren Salzen zersetzen. Das Verhalten gegen stärkere Säuren, sowie das gegen Metallsalze dient zur Erkennung der Verbindungen der unterschwefligen Säure.

Unterschwefelsäure oder Dithionsäure: $H^2S^2O^6$. In Lösung und in Salzen bekannt. Das Mangansalz entsteht neben schwefelsaurem Mangan, wenn man Schwefligsäureanhydrid in Wasser leitet, in welchem fein vertheiltes Mangansuperoxyd suspendirt ist:

$4SO^2$	+	$3MnO^2$	=	MnS^2O^6	+	$2MnSO^4$
Schwefligsäure-anhydrid		Mangansuper-oxyd		Unterschwefel-saures Mangan		Schwefelsaures Mangan

Die erhaltene Lösung wird mit Baryumhydroxydlösung versetzt und so neben unlöslichem Manganhydroxydul und schwefelsaurem Baryum lösliches unterschwefelsaures Baryum gebildet, welches nach dem Filtriren mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt wird:

	MnS^2O^6	+	$2MnSO^4$	+	$3Ba(OH)^2$
	Unterschwefelsaures Mangan		Schwefelsaures Mangan		Baryumhydroxyd
=	$3Mn(OH)^2$	+	$2BaSO^4$	+	BaS^2O^6
	Manganhydroxydul		Schwefelsaures Baryum		Unterschwefelsaures Baryum

BaS^2O^6	+	H^2SO^4	=	$BaSO^4$	+	$H^2S^2O^6$
Unterschwefel-saures Baryum		Schwefelsäure		Schwefelsaures Baryum		Unterschwefel-säure

Die Lösung lässt sich im Vacuum bis zum specifischen Gewichte 1,347 concentriren. Erwärmt zerfällt dieselbe in Schwefelsäure und Schwefligsäureanhydrid:

$$H^2S^2O^6 = SO^2 + H^2SO^4.$$

Ihre Salze liefern mit stärkeren Säuren (Salzsäure) Schwefligsäureanhydrid und schwefelsaures Salz (Unterschied von den unterschwefligsauren Salzen):

$Na^2S^2O^6$	=	Na^2SO^4	+	SO^2
Unterschwefelsaures Natrium		Schwefelsaures Natrium		Schwefligsäure-anhydrid

Trithionsäure: $H^2S^3O^6$. In Lösung und in Salzen bekannt. Das Kaliumsalz wird erhalten, wenn eine concentrirte Lösung von saurem schwefligsaurem Kalium mit Schwefel bei 50 bis 60° digerirt wird:

$6KHSO^3$	+	$2S$	=	$2K^2S^3O^6$	+	$K^2S^2O^3$	+	$3H^2O$
Saures schweflig-saures Kalium		Schwefel		Trithionsaures Kalium		Unterschweflig-saures Kalium		Wasser

Vermuthlich entsteht hierbei zunächst unterschwefligsaures Kalium und Schwefligsäureanhydrid, welche direct zusammengebracht ebenfalls dasselbe Salz liefern:

$2K^2S^2O^3$	+	$3SO^2$	=	$2K^2S^3O^6$	+	S
Unterschwefligsaures Kalium		Schwefligsäure-anhydrid		Trithionsaures Kalium		Schwefel

Die freie Säure kann aus dem Kaliumsalze durch Kieselfluorwasserstoffsäure, welche unlösliches Kieselfluorkalium bildet, erhalten werden; sie zerfällt jedoch schon in der Kälte in Schwefel, Schwefelsäure und Schwefligsäureanhydrid:

$$H^2S^3O^6 = S + H^2SO^4 + SO^2.$$

Aehnlich verhalten sich die Salze bei Zusatz von Salzsäure.

Tetrathionsäure: $H^2S^4O^6$. In Lösung und in Salzen bekannt. Die Natriumverbindung entsteht durch Eintragen von Jod in unterschwefligsaure Natriumlösung bis zur Gelbfärbung:

$2Na^2S^2O^3$	+	$2J$	=	$Na^2S^4O^6$	+	$2NaJ$
Unterschwefligsaures Natrium		Jod		Tetrathionsaures Natrium		Jodnatrium

Aus dem Baryumsalze lässt sich die freie Säure durch Schwefelsäure abscheiden; dieselbe zerfällt jedoch leicht in Schwefel, Schwefelsäure und Schwefligsäureanhydrid:

$$H^2S^4O^6 = 2S + H^2SO^4 + SO^2.$$

Pentathionsäure: $H^2S^5O^6$. In Lösung und in Salzen bekannt. Die Säure entsteht durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine gesättigte Lösung von Schwefligsäureanhydrid:

$$5H^2S + 5SO^2 = H^2S^5O^6 + 5S + 4H^2O.$$

Beim Erwärmen der Lösung zerfällt die Säure in Schwefel, Schwefelwasserstoff, Schwefelsäure und Schwefligsäureanhydrid.

Selen, Se.

Atomgewicht 79, Moleculargewicht 158. Zwei-, vier- und sechswerthig.

Vorkommen. Dieses 1817 von Berzelius entdeckte Element findet sich in kleinen Mengen, meistens in Begleitung von Schwefel, in der Natur in ziemlicher Verbreitung. So z. B. im manchen gediegenen Schwefel; in vielen Kiesen und Blenden, in Verbindung mit Blei, Kupfer, Silber, Quecksilber, Wismuth.

Darstellung. Am geeignetsten wird das Selen aus dem Selenschlamme (Absatz in den Bleikammern mancher Schwefelsäurefabriken) oder dem Flugstaube (Absatz in den Röstgascanälen jener Fabriken, welche selenhaltige Kiese verarbeiten) erhalten. Das betreffende Material wird mit gleichviel Wasser und Schwefelsäure zu einem dünnen Breie angerührt, zum Kochen erwärmt und von Zeit zu Zeit mit etwas Salpetersäure oder chlorsaurem Kalium versetzt, bis die rothe Farbe verschwunden ist.

Die jetzt Selensäure: H^2SeO^4, enthaltende Lösung ist zunächst durch Eindampfen möglichst von Salpetersäure zu befreien und hierauf durch Kochen mit concentrirter Salzsäure die Selensäure in selenige Säure: H^2SeO^3, überzuführen, wobei reichliche Mengen von Chlor entweichen. Aus der filtrirten Lösung wird das Selen durch Einleiten von Schwefligsäureanhydrid bei gelinder Wärme gefällt und dann dasselbe nach dem Auswaschen und Trocknen durch Destillation gereinigt:

H^2SeO^4	+	$2HCl$	=	$2Cl$	+	H^2O	+	H^2SeO^3
Selensäure		Chlorwasserstoff		Chlor		Wasser		Selenige Säure

H^2SeO^3	+	$2SO^2$	+	H^2O	=	Se	+	$2H^2SO^4$
Selenige Säure		Schwefligsäure-anhydrid		Wasser		Selen		Schwefelsäure

Aus dem ausgewaschenen Selenschlamme lässt sich das Selen auch durch Digeriren mit concentrirter Cyankaliumlösung extrahiren, wobei sich Selencyankalium: SeKCN, bildet, welches nach dem Filtriren durch Salzsäure zerlegt wird. Auch eine concentrirte Lösung von neutralem schwefligsaurem Kalium löst in der Wärme Selen in reichlicher Menge als selenunterschwefligsaures Kalium: K^2SSeO^3, woraus durch Salzsäure der gesammte Selengehalt abgeschieden wird.

Eigenschaften. Das Selen ist in mehreren allotropen Modificationen bekannt:

1) amorph, in Schwefelkohlenstoff löslich, erhalten durch rasches Abkühlen des geschmolzenen Selens. Spröde, schwarze Masse von muscheligem Bruche und 4,28 specifischem Gewichte. Ein in Schwefelkohlenstoff ebenfalls lösliches amorphes Selen erhält man als einen rothen Niederschlag durch Einleiten von Schwefligsäureanhydrid in eine kalte Lösung von seleniger Säure.

2) in Schwefelkohlenstoff lösliches, krystallinisches Selen, erhalten durch Lösen des amorphen in Schwefelkohlenstoff und Verdunsten der Lösung. Dunkelrothe, durchscheinende Krystalle von 4,5 specifischem Gewicht, welche isomorph den, durch Schmelzen erhaltenen, monoklinen Prismen des Schwefels sind.

3) in Schwefelkohlenstoff unlösliches, körnig krystallinisches, graues Selen, erhalten durch längeres Erwärmen von amorphem oder von löslichem, krystallinischem Selen auf 100^0, oder durch schnelles Abkühlen von geschmolzenem Selen auf 210^0 und längeres Verweilen bei dieser Temperatur. Bleigraue, krystallinische Masse von 4,5 specifischem Gewicht.

4) in Schwefelkohlenstoff unlösliches, blättriges Selen. Mikroskopische, schwarze, blätterige Krystalle, welche sich aus concentrirter Selenkalium- oder Selennatriumlösung beim Stehen an der Luft abscheiden. Specifisches Gewicht 4,8. Die erste und zweite Modification des Selens gehen bei 90 bis 100^0 in die dritte über, die zweite, dritte und vierte durch rasches Abkühlen in die erste. Das krystallinische Selen schmilzt bei 217^0 und verwandelt sich bei 700^0 in einen röthlichgelben Dampf. Specifisches Gewicht des Dampfes bei $1420^0 = 5{,}68$ (Luft = 1), 79,4 (H = 1) — bei $860^0 = 7{,}67$, bei $1040^0 = 6{,}37$ (Luft = 1) —.

Schwefelsäure löst das Selen; beim Verdünnen mit Wasser scheidet es sich unverändert wieder aus. An der Luft erhitzt verbrennt es mit blauer Flamme zu Selenigsäureanhydrid und verbreitet dabei einen Geruch, der an faulen Rettig erinnert. Alle Selenverbindungen liefern, mit wasserfreiem kohlensaurem Natrium auf der Kohle geschmolzen, denselben charakteristischen Geruch und eine Schmelze, welche blankes Silber schwärzt, und mit Säuren übergossen übelriechendes Selenwasserstoffgas entwickelt. Die Verbindungen des Selens haben mit denen des Schwefels eine grosse Aehnlichkeit.

Selenwasserstoff: H^2Se. Farbloses, brennbares, sehr unangenehm riechendes Gas, welches sich dem Schwefelwasserstoff sehr ähnlich verhält, und entsprechend diesem durch Uebergiessen von Seleneisen oder Selenkalium mit Salzsäure dargestellt wird.

Selenigsäureanhydrid: SeO^2. Weisse glänzende Nadeln, welche beim Erhitzen von Selen an der Luft oder im Sauerstoff entstehen.

Selenige Säure: H^2SeO^3. Farblose, säulenförmige Krystalle. Sie entsteht durch Auflösen des Anhydrids in Wasser oder von Selen in concentrirter Salpetersäure. Zweibasisch. Die Salze heissen Selenite. Schwefligsäurean-

hydrid scheidet daraus rothes Selen; Schwefelwasserstoff gelbes Schwefelselen: SeS^2, ab.

Selensäure: H^2SeO^4. Farblose, der concentrirten Schwefelsäure ähnliche Flüssigkeit, welche bisher nur in einer 95 Proc. H^2SeO^4 enthaltenden Lösung vom specifischen Gewichte 2,62 erhalten wurde. Sie wird dargestellt durch Einwirkung von Chlor auf Selen oder selenige Säure bei Gegenwart von Wasser oder durch Zerlegen von selensaurem Kupfer durch Schwefelwasserstoff. Das Kaliumsalz entsteht durch Schmelzen von Selen mit Salpeter. Starke zweibasische Säure, deren Salze als Selenate bezeichnet werden. Ueber 280^0 erhitzt zerfällt sie in Sauerstoff und selenige Säure. Mit Salzsäure erhitzt liefert sie unter Entwickelung von Chlor ebenfalls selenige Säure.

Tellur, Te.

Atomgewicht 128. Moleculargewicht 256. Zwei-, vier- und sechswerthig.

Vorkommen. Das im Jahre 1782 von Müller von Reichenbach entdeckte und später von Klaproth und Berzelius näher untersuchte Tellur findet sich nur sehr selten. In kleinen Mengen kommt es gediegen vor, gewöhnlich aber in Verbindung mit Metallen: mit Gold und Silber im Schrifterz; mit Blei und Gold im Blättertellur; mit Silber im Weisstellur; mit Blei und Silber im Tellurblei; mit Wismuth im Tetradymit etc.

Darstellung. Wismuthtellur wird mit kohlensaurem Kalium geglüht, das gebildete Tellurkalium mit Wasser ausgelaugt und die Lösung der Luft ausgesetzt, wodurch sich Tellur als graues Pulver abscheidet, welches durch Destillation im Wasserstoffstrome gereinigt wird.

Eigenschaften. Silberweisses, metallisch glänzendes, sprödes Element vom specifischen Gewichte 6,25 (Wasser = 1), 9,08 bei 1440^0 (Luft = 1). Es schmilzt gegen 500^0 und verwandelt sich bei hoher Temperatur in einen goldgelben Dampf. In Schwefelkohlenstoff ist es unlöslich, löslich dagegen mit rother Farbe, in concentrirter Schwefelsäure. An der Luft erhitzt verbrennt es ohne Geruch mit blauer Flamme zu weissem Tellurigsäureanhydrid: TeO^2. Salpetersäure löst es als tellurige Säure: H^2TeO^3, die sich beim Verdünnen mit Wasser abscheidet. Aus der Lösung derselben in Salzsäure fällt Schwefligsäureanhydrid schwarzes Tellur; Schwefelwasserstoff schwarzbraunes Schwefeltellur: TeS^2.

Die Tellurverbindungen werden erkannt:

1) Durch die leichte Reducirbarkeit auf Kohle in der inneren Löthrohrflamme und den dabei auftretenden weissen Beschlag; bläst man mit der inneren Flamme auf den Beschlag, so verschwindet er unter Grünfärbung der Flamme.

2) Mit kohlensaurem Kalium und Kohle zusammengeschmolzen entsteht Tellurkalium: K^2Te, welches sich in Wasser mit rother Farbe löst, und mit Salzsäure unangenehm riechenden Tellurwasserstoff: H^2Te, liefert. Tellurwasserstoff: H^2Te, und Tellursäure: $H^2TeO^4 + 2H^2O$, welche in prismatischen Krystallen krystallisirt, werden entsprechend den Selenverbindungen dargestellt.

Gruppe der Halogene.

Die Gruppe der Halogene oder Salzbildner umfasst vier in ihren Eigenschaften einander sehr ähnliche, einwerthige Elemente, das Chlor: Cl, das Brom: Br, das Jod: J und das Fluor: F, welche die Fähigkeit besitzen mit Wasserstoff zu Säuren — Haloidsäuren — und mit Metall direct zu Salzen — Haloidsalzen — sich zu verbinden:

Cl	+	H	=	ClH
Chlor		Wasserstoff		Chlorwasserstoffsäure

Na	+	Cl	=	NaCl
Natrium		Chlor		Chlornatrium

Chlor, Cl.

Atomgewicht 35,5. Moleculargewicht 71. Einwerthig.

Geschichtliches. Das Chlor wurde 1774 von Scheele bei der Behandlung von Braunstein mit Salzsäure entdeckt und nach der damals herrschenden phlogistischen Theorie als dephlogistirte Salzsäure bezeichnet. Berthollet (1785) betrachtete das Chlor als eine Verbindung des Sauerstoffs mit Salzsäure und nannte dasselbe daher oxydirte Salzsäure, bis endlich 1809 bis 1810 durch die Untersuchungen von Gay-Lussac, Thénard und Davy dieses Gas als ein einfacher Körper erkannt und ihm der Name Chlor, seiner gelblichgrünen Farbe wegen (von χλωρός: grüngelb), beigelegt wurde.

Vorkommen. Das Chlor findet sich in der Natur sehr verbreitet, jedoch seiner grossen Affinität wegen nie frei, sondern stets an Metall gebunden. Am häufigsten findet es sich als Chlornatrium: NaCl, Kochsalz; ferner als Chlorkalium: KCl, Sylvin; als Carnallit: $KCl + MgCl^2 + 6H^2O$, Chlorkalium-Chlormagnesium; als Tachhydrit: $CaCl^2 + 2MgCl^2 + 12H^2O$, Chlorcalcium-Chlormagnesium; in letzteren Formen besonders in Stassfurt. An Magnesium gebunden, $MgCl^2$, findet sich das Chlor im Meerwasser; ferner kommt es in kleinerer Menge vor in Verbindung mit Silber, Blei, Quecksilber, Kupfer, Eisen.

Darstellung. 1) Die älteste und gebräuchlichste Methode der Darstellung ist die, welche auf der Zersetzung des Braunsteines durch Salzsäure beruht:

MnO^2	+	$4HCl$	=	$MnCl^2$	+	$2Cl$	+	$2H^2O$
Mangansuperoxyd		Chlorwasserstoff		Manganchlorür		Chlor		Wasser

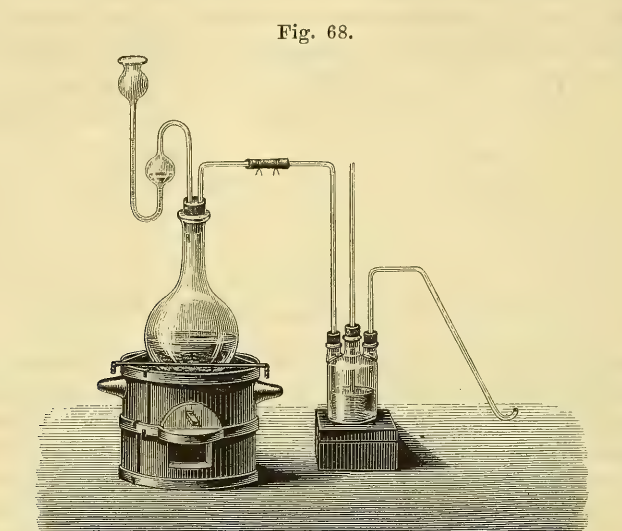
Die Reaction verläuft jedoch in zwei Phasen, indem zunächst Manganchlorid: $MnCl^4$, gebildet wird, welches aber seiner geringen Beständigkeit wegen sofort zerfällt in Manganchlorür: $MnCl^2$, und freies Chlor:

a. $MnO^2 + 4HCl = MnCl^4 + 2H^2O.$

b. $MnCl^4 = MnCl^2 + 2Cl.$

Zu diesem Behufe wird der Braunstein in haselnussgrossen Stücken in solcher Menge in einen Kolben (Fig. 68) gebracht, dass derselbe zur Hälfte oder zu zwei Drittel davon angefüllt ist, hierauf durch das Trichterrohr soviel rohe Salzsäure zugegossen, dass der Braunstein nicht ganz davon bedeckt wird und das Gemisch dann auf einem Sandbade oder einem Drahtnetze

Fig. 68.



gelinde erwärmt. Das entweichende Gas wird durch etwas Wasser, welches sich in einer Waschflasche befindet, geleitet, um es von Salzsäurespuren zu befreien.

2) Durch Einwirkung von Schwefelsäure auf ein Gemisch von Braunstein und Kochsalz:

MnO^2	+	$2NaCl$	+	$3H^2SO^4$
Mangansuperoxyd		Chlornatrium		Schwefelsäure

= $2Cl$	+	$2NaHSO^4$	+	$MnSO^4$	+	$2H^2O$
Chlor		Saures schwefelsaures Natrium		Schwefelsaures Mangan		Wasser

Ein Theil gepulverter Braunstein wird mit einem Theile Kochsalz gemischt, dieses Gemisch unter Umschwenken in einen geräumigen Kolben, welcher ein erkaltetes Gemisch aus drei Theilen englischer Schwefelsäure und drei Theilen Wasser enthält, eingetragen und das Ganze gelinde erwärmt.

3) Da der Braunstein stets wechselnde Mengen fremder Beimengungen enthält, so empfiehlt sich zur Chlordarstellung im pharmaceutischen Laboratorium mehr die Bereitung desselben aus rothem chromsaurem Kalium (dichromsaurem Kalium) und Salzsäure:

$K^2Cr^2O^7$	+	$14HCl$	=	$6Cl$	+	Cr^2Cl^6	+	$2KCl$	+	$7H^2O$
Dichromsaures Kalium (294)		Chlorwasserstoff (511)		Chlor (213)		Chromchlorid		Chlorkalium		Wasser

Zu diesem Behufe wird in einem Kolben (Fig. 68) ein Theil grob gepulvertes dichromsaures Kalium mit sechs Theilen roher Salzsäure übergossen und das Gemisch auf einem Sandbade oder einem Drahtnetze erwärmt.

294 Thle. dichromsaures Kalium erfordern zur vollständigen Zerlegung im Sinne obiger Gleichung 511 Thle. Chlorwasserstoff, entsprechend circa 1600 Thln. roher, nur circa 32 Proc. HCl enthaltender Säure, um 213 Thle. freies Chlor zu liefern; 100 g dichromsaures Kalium und 540 g rohe, 32 Proc. HCl enthaltende Salzsäure werden somit 72,4 g Chlor liefern, ein Quantum, welches theoretisch genügend wäre, um 18,1 Kilo Chlorwasser von 0,4 Proc. Chlorgehalt zu erzielen:

$$294 : 213 = 100 : x;\ x = 72{,}4$$
$$0{,}4 : 100 = 72{,}4 : x;\ x = 18100{,}0$$

In der Praxis wird sich jedoch die der Theorie nach berechnete Menge von 72,4 g Chlor aus 100 g dichromsaurem Kalium kaum erhalten lassen, denn einestheils sind bei der praktischen Ausführung dieser Darstellungsmethode kleine Verluste unvermeidlich, anderentheils findet die vollständige Zerlegung des dichromsauren Kaliums im Sinne obiger Gleichung nur sehr langsam statt.

4) Um kleinere Mengen von Chlor auf bequeme Weise zu erhalten, bedient man sich des Chlorkalks, welcher schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Uebergiessen mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure Chlor entwickelt. Man benutzt dieses Verfahren zur Desinfection von Zimmern, indem man zu dem auf einem Teller ausgebreiteten Chlorkalke etwas verdünnte Säure giesst. (Siehe Chlorkalk.)

In der Technik wird das Chlor entweder aus Braunstein und Salzsäure oder nach dem Deacon'schen Chlorbereitungsprocesse gewonnen. Erstere Darstellungsmethode hat in der Neuzeit wieder mehr Anklang gefunden, nachdem es gelungen ist, einerseits die Manganrückstände leicht wieder in Mangansuperoxyd zu verwandeln, andererseits sie zur Darstellung von Chlorbaryum zu verwenden.

Die Regeneration des Mangansuperoxydes geschieht nach Weldon in der Weise, dass man die durch Zusatz von fein vertheiltem kohlensaurem Calcium von freier Säure und von Eisen befreite Manganchlorürlösung, nach dem Klären, in eiserne Cylinder bringt, dieselbe durch zugeleiteten Dampf auf 55^0 bis 75^0 erwärmt und sodann, während gleichzeitig Luft eingeführt wird, sie mit Kalkmilch im Ueberschuss versetzt (auf 1 Mol. Mangan 1,5 bis 1,6 Mol. Kalk):

$MnCl^2$	+	$Ca(OH)^2$	=	$CaCl^2$	+	$Mn(OH)^2$
Manganchlorür		Calciumhydroxyd		Chlorcalcium		Manganhydroxydul
$Mn(OH)^2$	+	O	=	MnO^2	+	H^2O
Manganhydroxydul		Sauerstoff		Mangansuperoxyd		Wasser

Nach vollendeter Oxydation des zunächst durch den Kalkzusatz erzeugten Manganhydroxyduls zu Mangansuperoxyd, wird der schwarze Manganschlamm zum Absetzen in Klärgefässe gebracht, die überstehende Chlorcalciumlösung möglichst getrennt, und der Absatz von Neuem zur Chlorentwickelung verwendet.

Die Chlorgewinnung nach Deacon geschieht durch Ueberleiten von Salzsäure und Luft über Ziegelsteine, welche mit schwefelsaurer Kupferlösung getränkt und auf 370^0 bis 400^0 erhitzt sind:

$$2\,HCl + O = H^2O + 2\,Cl.$$

Das schwefelsaure Kupfer bleibt dabei unverändert; es dient nur, um die Zersetzung der Salzsäure zu erleichtern und kann daher lange Zeit zu diesem

Zwecke verwendet werden. Dieses so gewonnene Chlor ist natürlich durch den Stickstoff der Luft verdünnt.

Soll das Chlor über einer Sperrflüssigkeit aufgefangen werden, so bedient man sich hierzu des warmen Wassers, da es in kaltem Wasser reichlich löslich ist und da es sich andererseits mit Quecksilber verbindet. Will man das Gas vollkommen rein und trocken erhalten, so leitet man das durch Waschen mit Wasser gereinigte Chlor zunächst durch eine zweite concentrirte Schwefelsäure enthaltende Waschflasche und schliesslich durch ein U förmiges Rohr, welches mit Bimssteinstückchen, die mit concentrirter Schwefelsäure durchfeuchtet sind, gefüllt ist. Das so vollständig von Feuchtigkeit befreite Gas ist sodann durch ein rechtwinklig gebogenes Rohr auf den Boden einer vollkommen trocknen Flasche zu leiten und die Entwickelung so lange fortzusetzen, bis die Luft durch das specifisch schwerere, sich am Boden ansammelnde Chlor allmälig vollständig verdrängt ist, was sich an der Farbe leicht erkennen lässt.

Eigenschaften. Das Chlor ist bei gewöhnlicher Temperatur und bei normalem Drucke ein grünlich gelbes Gas von erstickendem, selbst in sehr verdünntem Zustande die Athmungsorgane heftig angreifendem Geruche. Durch Abkühlung auf — 40⁰ oder durch einen Druck von 4 Atmosphären bei + 15⁰, lässt es sich zu einer grünlich gelben, mit Wasser nicht mischbaren Flüssigkeit verdichten, welche ein specifisches Gewicht von 1,33 (Wasser = 1) hat und bei — 33,6⁰ siedet. Im festen Zustande ist das Chlor bis jetzt nicht bekannt. Das specifische Gewicht des Gases ist gleich 2,45 (Luft = 1) oder 35,5 (H = 1). 1 Liter Chlorgas wiegt bei 0⁰ und 760 mm Druck 3,1808 g. Es ist nicht brennbar.

In Wasser löst es sich je nach der Temperatur desselben in grösserer oder geringerer Menge auf; so löst Wasser von:

10⁰	2,585 Volume	
15⁰	2,368 „	
20⁰	2,156 „	
25⁰	1,950 „	
30⁰	1,750 „	Chlor.

Das Chlor besitzt eine sehr grosse Verwandtschaft zu anderen Körpern und wirkt daher auf fast alle Körper ein. Mit allen Elementen geht dasselbe Verbindungen ein; mit den meisten bei gewöhnlicher Temperatur, bisweilen sogar unter heftiger Licht- und Wärmeentwickelung. Je nach der Menge des in diesen Chlorverbindungen, speciell den Chlormetallen vorhandenen Chlors, bezeichnet man dieselben als Chlorüre oder Chloride, oder als einfach oder mehrfach Chlorverbindungen. Die Darstellung der verschiedenen Chlorüre und Chloride kann ausser durch die directe Vereinigung des Chlors mit den betreffenden Elementen, durch Lösen der Metalle, Oxyde, Hydroxyde oder der kohlensauren Verbindungen in Salzsäure geschehen. Unlösliche Chlorverbindungen erhält man als Niederschläge, wenn zu einer Lösung des betreffenden Metalles Salzsäure oder eine lösliche Chlorverbindung zugefügt wird. Eine besonders starke Affinität besitzt das Chlor zum Wasserstoff, mit dem es, im freien Zustande gemischt, im zerstreuten Tageslichte allmälig, im

Sonnenlichte augenblicklich unter heftiger Explosion sich zu Chlorwasserstoff vereinigt. Diese Verwandtschaft ist so gross, dass es den Wasserstoff auch aus Verbindungen abscheidet, um sich damit zu vereinigen. Diese Einwirkung vollzieht sich bei einfachen Wasserstoffverbindungen in der Weise, dass der Wasserstoff dem betreffenden Körper unter Bildung von Chlorwasserstoff entzogen und das damit verbundene Element in Folge dessen frei gemacht wird. So geschieht dies z. B. bei Einwirkung von Chlor auf Schwefelwasserstoff:

$$H^2S + 2\,Cl = S + 2\,HCl,$$

ferner bei Einwirkung von Chlor auf Terpentinöl und andere Kohlenstoff-Wasserstoffverbindungen, wobei sofort Entzündung unter Bildung schwarzer Kohlenstoffwolken stattfindet.

In Folge dieser grossen Verwandtschaft des Chlors zum Wasserstoff wird auch der Sauerstoff aus mancher seiner Verbindungen durch Chlor in Freiheit gesetzt, um dann seinerseits oxydirend zu wirken. So z. B. aus dem Wasser im Sonnenlichte, bei höherer Temperatur, oder besonders leicht bei Gegenwart leicht oxydirbarer, organischer sowohl als auch anorganischer Substanzen:

$$H^2O + 2\,Cl = 2\,HCl + O.$$

Das Chlor wird, indem es aus dem Wasser Sauerstoff frei macht, zu einem kräftigen Oxydationsmittel. Auf dieser Eigenschaft ist die bleichende Wirkung, welche das Chlor auf organische Farbstoffe bei Gegenwart von Wasser ausübt, sowie die Zerstörung von Miasmen und Ansteckungsstoffen und die dadurch bedingte Anwendung als vortreffliches Desinfectionsmittel, begründet.

Viele, besonders organische Verbindungen werden durch Chlor in der Weise verändert, dass denselben ein oder mehrere Atome Wasserstoff entzogen werden, welche als Chlorwasserstoff austreten, während an deren Stelle eine gleiche Anzahl von Chloratomen eintreten. Einen derartigen Process bezeichnet man als S u b s t i t u t i o n, den entstandenen Körper als ein S u b s t i t u t i o n s p r o d u c t des früheren:

CH^4	+	$2\,Cl$	=	CH^3Cl	+	HCl
Methan		Chlor		Chlormethan		Chlorwasserstoff

Derartige Substitutionen von Chlor finden auch bei dem Bleichen von Geweben etc. durch Chlor statt, wenn letzteres nicht in genügender Verdünnung oder nicht mit ausreichender Vorsicht angewendet wird. Es tritt dann Chlor in die Zusammensetzung des betreffenden Stoffes substituirend, d. h. Wasserstoff ersetzend ein und bewirkt, da es nicht durch einfaches Waschen wieder entfernt werden kann, bei der Aufbewahrung eine allmälige Zerstörung des Gewebes, indem eine Zersetzung unter Abspaltung von Salzsäure sich vollzieht.

E r k e n n u n g. Das freie Chlor lässt sich leicht durch seine Farbe, den erstickenden Geruch, sowie die bleichende Wirkung auf organische Farbstoffe erkennen. Kleine Mengen können durch ein mit Jodkaliumstärkekleister ge-

tränktes Papier, welches in das zu untersuchende Gas oder in die zu prüfende Flüssigkeit eingetaucht wird, erkannt werden. Jede Spur freien Chlors macht eine entsprechende Menge Jod aus dem Jodkalium frei, welches seinerseits sich durch Blaufärbung der Stärke (Jodstärke) bemerkbar macht:

KJ	+	Cl	=	KCl	+	J
Jodkalium		Chlor		Chlorkalium		Jod

Ein Ueberschuss von Chlor zerstört die blaue Jodstärke wieder. Brom, Salpetrigsäureanhydrid, Ozon etc. verursachen eine gleiche Reaction.

Auch durch das Verhalten gegen schweflige Säure, welche dadurch in Schwefelsäure verwandelt wird, kann freies Chlor erkannt werden. Selbstredend muss die dazu verwendete wässerige schweflige Säure absolut frei von Schwefelsäure, also frisch bereitet sein:

$$2\,Cl + 2\,H^2O + SO^2 = 2\,HCl + H^2SO^4.$$

Die Erkennung des gebundenen Chlors in der Chlorwasserstoffsäure und den sich davon ableitenden Chlormetallen geschieht in salpetersaurer Lösung durch salpetersaures Silber, welches damit einen weissen, käsigen, in Salpetersäure unlöslichen Niederschlag von Chlorsilber liefert:

HCl	+	$AgNO^3$	=	$AgCl$	HNO^3
Chlorwasserstoff		Salpetersaures Silber		Chlorsilber	Salpetersäure

Letzterer Niederschlag löst sich leicht in Ammoniak, Cyankalium- und unterschwefligsaurer Natriumlösung, in letzterer jedoch nur, wenn er zuvor genügend durch Auswaschen von freier Säure befreit ist. Salpetersaure Quecksilberoxydullösung giebt mit löslichen Chlormetallen einen weissen Niederschlag von Quecksilberchlorür, Calomel: Hg^2Cl^2, welcher unlöslich in verdünnten Säuren, löslich in Chlorwasser ist. In Wasser und Salpetersäure unlösliche Chlormetalle werden durch Kochen mit kohlensaurer Natriumlösung oder durch Schmelzen mit der drei- bis vierfachen Menge wasserfreien kohlensauren Natriums in lösliche verwandelt, z. B.

$PbCl^2$	+	Na^2CO^3	=	$PbCO^3$	+	$2\,NaCl$
Chlorblei		Kohlensaures Natrium		Kohlensaures Blei		Chlornatrium

Die Flüssigkeit — in letzterem Falle die mit Wasser aufgeweichte Schmelze — ist alsdann zu filtriren; das Filtrat mit Salpetersäure angesäuert und mit salpetersaurer Silberlösung versetzt, liefert dann die charakteristische Fällung.

Brom- und Jodverbindungen werden ebenfalls von salpetersaurer Silberlösung in salpetersaurer Lösung gefällt, jedoch besitzen die Niederschläge eine gelbe Farbe, auch ist das Bromsilber in Ammoniak weniger löslich als das Chlorsilber, das Jodsilber darin fast unlöslich. Um Chlor neben Brom und vielleicht auch neben Jodmetallen nachzuweisen, destillirt man die betreffende, vollkommen trockene Substanz mit einer gleichen Menge dichromsauren Kaliums und der dreifachen Menge reiner concentrirter Schwefelsäure. Bei Gegenwart von Chlor bilden sich braunrothe Dämpfe von Chlorchromsäure, während Brom und Jod im freien Zustande abgeschieden werden (siehe Kalium bromatum):

	$4\,NaCl$	+	$K^2Cr^2O^7$	+	$6\,H^2SO^4$		
	Chlornatrium		Dichromsaures Kalium		Schwefelsäure		
=	$4\,NaHSO^4$	+	$2\,KHSO^4$	+	$2\,CrO^2Cl^2$	+	$3\,H^2O$
	Saures schwefels. Natrium		Saures schwefels. Kalium		Chlorchromsäure		Wasser

Uebersättigt man das Destillat mit Ammoniak, so liefern Brom und Jod farblose Lösungen von Brom- und Jodammonium, wogegen die Chlorchromsäure sich darin mit gelber Farbe zu chromsaurem Ammonium löst, welche auf Zusatz von Essigsäure bis zur sauren Reaction, durch die Bildung des dichromsauren Salzes noch mehr hervortritt:

1)	CrO^2Cl^2	+	$4NH^4HO$	=	$2NH^4Cl$	+	$(NH^4)^2CrO^4$	+	$2H^2O$
	Chlorchromsäure		Ammoniumhydroxyd		Chlorammonium		Chromsaures Ammonium		Wasser

2)	$2(NH^4)^2CrO^4$	+	$2C^2H^4O^2$	=	$(NH^4)^2Cr^2O^7$	+	$2C^2{H^3 \atop (NH^4)}O_2$	+	H^2O
	Chromsaures Ammonium		Essigsäure		Dichromsaures Ammonium		Essigsaures Ammonium		Wasser

Um Chlor neben Jodmetallen nachzuweisen, fällt man am besten beide mit salpetersaurem Silber, schüttelt den ausgewaschenen Niederschlag mit Ammoniak und fügt zu der filtrirten ammoniakalischen Flüssigkeit Salpetersäure bis zur sauren Reaction, wodurch das gelöste Chlorsilber wieder als weisser käsiger Niederschlag abgeschieden wird. Das Jodsilber wird von Ammoniakflüssigkeit nicht gelöst.

Fast alle Chlormetalle zerfallen bei dem Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure in schwefelsaures Salz und freie Salzsäure; mit Braunstein und Schwefelsäure erwärmt, liefern sie freies Chlor:

KCl	+	H^2SO^4	=	$KHSO^4$	+	HCl
Chlorkalium		Schwefelsäure		Saures schwefelsaures Kalium		Salzsäure

$2KCl$	+	MnO^2	+	$3H^2SO^4$	=	$2KHSO^4$	+	$MnSO^4$	+	$2H^2O$	+	$2Cl$
Chlorkalium		Mangansuperoxyd		Schwefelsäure		Saures schwefels. Kalium		Schwefelsaures Mangan		Wasser		Chlor

Bringt man etwas von einem Chlormetall in eine Phosphorsalzperle, welcher man zuvor etwas Kupferoxyd zugesetzt hat, und erhitzt von Neuem, so erscheint der Saum der Flamme blaugrün gefärbt von sich verflüchtigendem Chlorkupfer. Brom- und Jodmetalle verhalten sich ähnlich.

Ueber die Erkennung des Chlors in organischen Verbindungen, welche nicht direct durch salpetersaures Silber geschehen kann, siehe zweiten organischen Theil, über die quantitative Bestimmung des freien Chlors unter Aqua chlori, über die des gebundenen S. 114.

Bei der gewichtsanalytischen Bestimmung des Chlors ist zu vermeiden, die mit Salpetersäure versetzte Flüssigkeit, ehe man eine genügende Menge salpetersaurer Silberlösung zugefügt hat, zu erwärmen oder einzudampfen, da anderenfalls sich kleine Mengen von Salzsäure mit den Wasserdämpfen verflüchtigen können. Eine ähnliche Vorsicht ist bei dem Auflösen von in Wasser unlöslichen Chlorverbindungen in Salpetersäure zu beobachten. Die quantitative Bestimmung des Chlors in Substanzen, die in Wasser und Salpetersäure unlöslich sind, ist entsprechend der qualitativen Prüfung auszuführen. So sind Quecksilberchlorür und Chlorblei zuvor mit reiner kohlensaurer Natriumlösung zu digeriren, Chlorsilber ist mit der drei- bis vierfachen Menge kohlensauren Natriums im Porcellantiegel zu schmelzen, oder mit reinem Zink und verdünnter Schwefelsäure in metallisches Silber und Chlorwasserstoff überzuführen. Bei Anwesenheit von Zinnchlorür, Quecksilberchlorid, Antimonchlorid sind vor der Fällung des Chlors mit Silber die Metalle durch Schwefelwasserstoff zu ent-

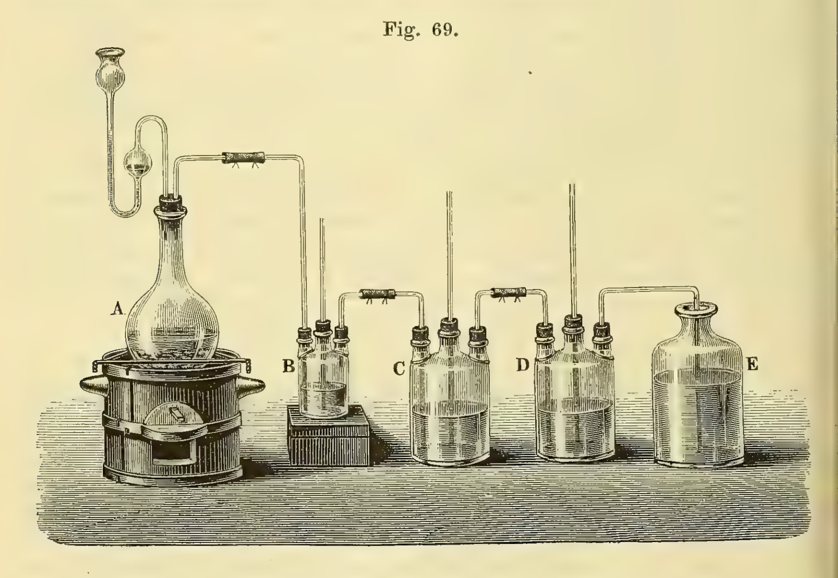
fernen, aus dem Filtrat das Schwefelwasserstoffgas sodann ohne Erwärmung durch längeres Hindurchleiten von Kohlensäure, und die letzten Spuren durch Zusatz einiger Tropfen schwefelsaurer Kupferlösung und Abfiltriren des etwa ausgeschiedenen Schwefelkupfers, zu beseitigen.

Zu medicinischen Zwecken findet das Chlor hauptsächlich in Gestalt einer wässerigen Lösung, des sogenannten Chlorwassers, *Aqua chlori, Liquor chlori, Chlorum solutum, Aqua oxymuriatica,* Verwendung.

Chlorwasser.

Zur Bereitung des Chlorwassers wird das nach einer der vorstehend beschriebenen Methoden — am geeignetsten aus dichromsaurem Kalium und Salzsäure — dargestellte und durch eine Waschflasche mit etwas Wasser geleitete Chlor in möglichst luftfreies, destillirtes Wasser von 10^0 bis 15^0, welches eine leicht verschliessbare Flasche $^2/_3$ anfüllt, eingeleitet.

Fig. 69.



Sobald der über der Flüssigkeit befindliche Raum eine intensive gelbgrüne Farbe von gasförmigem Chlor angenommen hat, wird die Einleitungsflasche gegen eine andere, in gleicher Weise gefüllte vertauscht und in diese Chlor eingeleitet, während man in der ersteren durch Umschütteln eine Absorption des über der Flüssigkeit befindlichen gasförmigen Chlors bewirkt. Sollte die Farbe des so erzielten Chlorwassers noch keine genügende Sättigung anzeigen, so ist von Neuem Chlor einzuleiten und dies unter zeitweiligem Umschütteln, nach jedesmaligem Wechsel der Einleitungsflasche, so lange fortzusetzen, als sich noch eine Absorption bemerkbar macht.

Diese einfache Art des zur Chlorwasserdarstellung erforderlichen Apparates lässt sich noch dadurch vervollständigen, dass man zwischen die Waschflasche *B* (Fig. 69) und die Einleitungsflasche *E* eine Reihe dreihalsiger Flaschen (Woulff'sche

Flaschen), welche zu $^3/_4$ mit destillirtem Wasser gefüllt sind, oder eine Reihe ebenso gefüllter, mit doppelt durchbohrten Stopfen versehener Flaschen (Fig. 70) einschaltet und dann dieses in jenen Flaschen erhaltene gesättigte Chlorwasser mit dem in der letzten Flasche *E* befindlichen, weniger gesättigten mischt. In die letzte Flasche *E* kann man auch, um nicht von dem entweichenden Chlor belästigt zu werden, eine Lösung von kohlensaurem Natrium oder von Natriumhydroxyd bringen. Auch durch Einleiten des entwickelten Chlorgases in eine umgekehrte Retorte, welche mit destillirtem Wasser gefüllt ist (Fig. 71), lässt sich leicht Chlorwasser bereiten. Sobald sich über dem Wasser soviel Gas angesammelt hat, dass das Wasser aus dem Retortenhalse ausfliessen will, schüttelt man die Flüssigkeit um und bewirkt so die Absorption desselben. Da man jedoch bei dieser Bereitungsweise warten muss, bis das sich entwickelnde Chlor möglichst alle Luft aus dem Apparate verdrängt hat und man erst dann mit dem Einleiten beginnen kann, so pflegt hierbei das entweichende Chlor, ebenso wie das zeitweise aus dem Retortenhalse ausfliessende, theilweise mit Chlor gesättigte Wasser, den Arbeitenden sehr zu belästigen. Fig. 72. (a. f. S.) zeigt einen Apparat, bei welchem die Belästigung durch entweichendes Chlor auf ein Minimum beschränkt, wenn nicht vollständig beseitigt ist. Das in dem Kolben *A* entwickelte, durch die Waschflasche *B* geleitete Chlor tritt zunächst in das T förmige Glas- oder Kautschukrohr *c* und von hier aus in die Flasche I ein, welche $^2/_3$ mit destillirtem Wasser gefüllt ist, und wird hier absorbirt — der Quetschhahn *b* ist vorher zu schliessen —. Das nicht absorbirte Gas entweicht durch das Rohr *e* und wird von der in dem Gefässe III befindlichen kohlensauren Natriumlösung aufgenommen. Sobald der über der Flüssigkeit befindliche Raum eine grüne Farbe angenommen hat, wird zunächst der Quetschhahn *b* geöffnet, sodann *d* geschlossen und so das Gas durch die Flasche II geleitet. Die langen Verbindungsschläuche gestatten ein Umschütteln der Flaschen I und II, ohne dass es erforderlich ist, dieselben abzunehmen, und kann so die Absorption des über der Flüssigkeit angesammelten gasförmigen Chlors leicht durch Umschütteln bewirkt werden. Ist die Flasche II in gleicher Weise mit Chlor theilweise gesättigt, so ist nur der Hahn *d* zu öffnen, *b* zu schliessen, um von Neuem durch die Flasche I den Chlorstrom hindurchzuleiten. Auf diese Weise lässt sich leicht ohne jede Belästigung durch abwechselndes Oeffnen und Schliessen der Hähne und Schütteln der so jedesmal ausser Thätigkeit

Fig. 70.

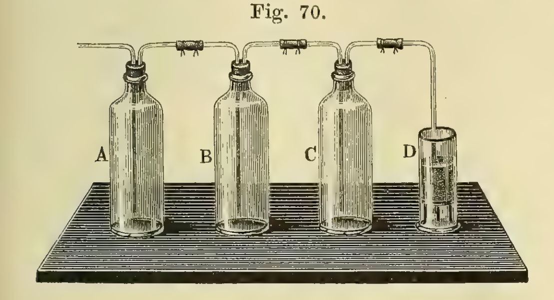
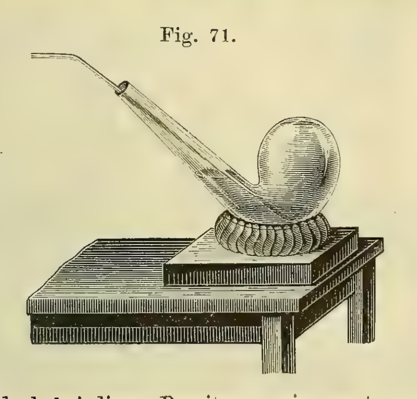


Fig. 71.

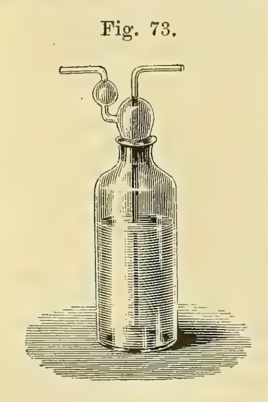


gesetzten Flasche eine vollständige Stättigung des Wassers herbeiführen. Die Grösse der Flaschen I und II ist nach der Menge des zu bereitenden Chlorwassers zu wählen, eventuell sind sie nach der Sättigung durch gleich grosse, an die betreffenden Stopfen passende neue Flaschen zu ersetzen. Die Kautschukschläuche sind ebenso wie das T förmige, durch Glasröhren damit verbundene Kautschuk-

Fig. 72.

rohr, nach dem Gebrauche zur besseren Conservirung einige Zeit in eine Lösung von unterschwefligsaurem Natrium zu legen. Die Flaschen I und II lassen sich auch bequem durch Drechsel'sche Waschflaschen (Fig. 73), welche die doppelt durchbohrten Stopfen überflüssig machen, ersetzen.

Fig. 73.



Soll der Chlorentwickelungsapparat ausser Thätigkeit gesetzt werden, so ist um ein Zurücksteigen der Flüssigkeit zu verhindern, vor der Entfernung des Feuers unter dem Entwickelungskolben, die zwischen diesem und der Waschflasche befindliche Kautschukverbindung zu öffnen.

Das so bereitete Chlorwasser ist nach entsprechender Verdünnung, unter möglichstem Schutze der Athmungsorgane in mit Glasstopfen verschliessbare Flaschen zu füllen und an einem kühlen, dunklen Orte aufzubewahren.

Das Chlorwasser besitzt den Geruch, die Farbe und die Eigenschaften des freien Chlors. Bei längerer Aufbewahrung, namentlich im Lichte, erleidet es eine Zersetzung, indem Chlorwasserstoff entsteht und Sauerstoff frei wird:

$$H^2O + 2\,Cl = 2\,HCl + O$$

Kühlt man gesättigtes Chlorwasser auf einige Grade über 0° ab, oder leitet man Chlor in Wasser von dieser Temperatur, so scheidet sich ein fester, krystallinischer Körper von der Zusammensetzung $2\,Cl + 10\,H^2O = ClOH + HCl + 9\,H^2O$, das Chlorhydrat, ab, welches bei gewöhnlicher Temperatur jedoch leicht wieder in Chlor und Wasser zerfällt. Bewahrt man die Krystalle dagegen in zugeschmolzenen Glasröhren auf, so zeigen sie eine grössere Beständigkeit, indem sie erst bei + 38° zerfallen. Es entstehen bei dieser Temperatur zwei Schichten, wovon die untere aus flüssigem Chlor, welches durch seinen eigenen Druck condensirt worden ist, die obere aus gesättigtem Chlorwasser besteht. Um bei der Darstellung des Chlorwassers daher die Bildung dieses, die Leitungsröhren leicht verstopfenden Chlorhydrats zu verhindern, erhält man das absorbirende Wasser am geeignetsten auf einer Temperatur von + 10°.

Prüfung. Das Aqua chlorata der Pharm. germ. ist keine gesättigte Lösung von Chlor in Wasser, sondern es soll nur nahezu 0,4 Proc. freies Chlor enthalten. Die gute Beschaffenheit ergiebt sich ausser durch die Farbe und den erstickenden Geruch noch durch folgendes Verhalten:

1) Salzsäure: 10,0 des betreffenden Chlorwassers werden in einem mit Glasstopfen verschliessbaren Gefässe mit einigen Grammen reinen Quecksilbers geschüttelt, bis ein Chlorgeruch nicht mehr wahrzunehmen ist. Nach dem Absetzen wird die Flüssigkeit filtrirt und

a) mit empfindlichem blauem Lackmuspapier geprüft — es darf nur eine schwache Röthung sich zeigen —;

b) mit salpetersaurer Silberlösung versetzt — es darf nur schwache Trübung von Chlorsilber eintreten —. Ein längere Zeit aufbewahrtes Chlorwasser wird stets eine mehr oder minder starke Salzsäurereaction liefern, indem das freie Chlor von dem überschüssigen Quecksilber als Quecksilberchlorür gebunden, die allmälig bei der Aufbewahrung gebildete Salzsäure dagegen nicht verändert wird:

$$\underset{\text{Quecksilber}}{2\,Hg} + \underset{\text{Chlor}}{2\,Cl} = \underset{\text{Quecksilberchlorür}}{Hg^2Cl^2}$$

2) Gehalt an freiem Chlor. Die wichtigste Prüfung des Chlorwassers besteht in der Ermittelung des Gehaltes an freiem Chlor. Die Prüfung der Pharm. germ. basirt auf der oxydirenden Wirkung, welche das Chlor auf Eisenoxydulsalze ausübt, und auf der weiteren qualitativen Ermittelung des bei ungenügendem Chlorgehalte unoxydirt gebliebenen Eisenoxyduls durch übermangansaures Kalium. Zu diesem Behufe werden 20,0 Chlorwasser in eine verschliessbare Flasche, welche eine Lösung von 0,6 oxydfreiem, unverwittertem schwefelsaurem Eisenoxydul — am geeignetsten *Ferr. sulfuric. alkoholisat.* — in etwas schwefelsäure- oder salzsäurehaltigem Wasser enthält, gegeben und die Mischung einige Zeit tüchtig geschüttelt. Enthält das Chlorwasser die von der Pharm. germ. geforderten 0,4 Proc. Chlor, so wird jenes Quantum Eisensalz gerade oxydirt sein; enthält es mehr Chlor, so ist der Geruch danach noch wahrnehmbar. In beiden Fällen wird also die Flüssigkeit beim Zutröpfeln einer Lösung von übermangansaurem Kalium (1:1000) sich sofort roth färben. War dagegen der Chlorgehalt geringer als 0,4 Proc., so muss eine entsprechende Menge Eisensalz unoxydirt geblieben sein und wird daher die Flüssigkeit auf

Zusatz von übermangansaurer Kaliumlösung unmittelbar keine Färbung erleiden. Je grösser die Menge unverändert gebliebenen Eisenoxydulsalzes ist, um so mehr wird von diesem Reagenz zugesetzt werden müssen, ehe eine dauernde Rothfärbung eintritt.

Nachstehende Gleichungen mögen dies illustriren:

a) unter Anwendung von Schwefelsäure haltiger Eisenvitriollösung:

$2(FeSO^4 + 7H^2O)$	$+ H^2SO^4$	$+ 2Cl$	$= 2HCl$	$+ Fe^2(SO^4)^3$	$+ 14H^2O$
Schwefels. Eisenoxydul (556)	Schwefelsäure	Chlor (71)	Salzsäure	Schwefels. Eisenoxyd.	Wasser

b) unter Anwendung von Salzsäure haltiger Eisenvitriollösung:

$6(FeSO^4 + 7H^2O)$	$+ 6Cl$	$= 2Fe^2(SO^4)^3$	$+ Fe^2Cl^6$	$+ 42H^2O$
Schwefels. Eisenoxydul $\binom{1668}{556}$	Chlor $\binom{213}{71}$	Schwefels. Eisenoxyd	Eisenchlorid	Wasser

556 Thle. krystallisirtes schwefelsaures Eisenoxydul werden somit durch 71 Thle. Chlor oxydirt, die angewendeten 0,6 g Eisenoxydulsalz also durch 0,0766 g Chlor:

$$556 : 71 = 0{,}6 : x$$
$$x = 0{,}0766.$$

Sind somit in den angewendeten 20 g Chlorwasser 0,0766 g Chlor enthalten, oder in 100 g 0,383, abgerundet 0,4 g Chlor, so wird schon der erste Tropfen übermangansaurer Kaliumlösung eine Rothfärbung bewirken müssen, da unverändertes Eisenoxydulsalz, welches allein nur gemäss nachstehender Gleichung eine reducirende — entfärbende — Wirkung auf jenes Reagenz ausübt, nicht mehr vorhanden sein kann:

$10(FeSO^4 + 7H^2O)$	$+ K^2Mn^2O^8$	$+ 9H^2SO^4$	
Schwefels. Eisenoxydul	Uebermangans. Kalium	Schwefelsäure	
$= 5Fe^2(SO^4)^3$	$+ 2MnSO^4$	$+ 2KHSO^4$	$+ 78H^2O$
Schwefels. Eisenoxyd	Schwefels. Mangan	Saures schwefels. Kalium	Wasser

An Stelle des übermangansauren Kaliums lässt sich auch als Reagenz auf unverändert gebliebenes Eisenoxydulsalz eine frisch bereitete Lösung von rothem Blutlaugensalz (1 : 100) — Ferridcyankalium — verwenden, welche damit einen blauen Niederschlag oder eine blaue Färbung — Turnbull's Blau — liefert, wogegen Eisenoxydsalz eine derartige Reaction nicht bewirkt.

Obige Prüfungsmethode gestattet jedoch nur eine Entscheidung, ob das Chlorwasser die von der Pharm. germ. geforderten 0,4 Proc. Chlor enthält oder nicht, dagegen nicht eine genaue Ermittelung des wirklich vorhandenen Chlorgehaltes. Hierzu mögen nachstehende maassanalytische Methoden dienen.

Wäre man nicht im Besitze der dazu erforderlichen Apparate, so könnte die Bestimmung des Gehaltes an Chlor, welche nach der Darstellung des Chlorwassers behufs entsprechender Verdünnung ja unerlässlich ist, annähernd in folgender Weise mit vorstehender Probe vereinigt werden. Besitzen die angewendeten 20 g Chlorwasser nach dem Schütteln mit 0,6 g schwefelsaurem Eisenoxydul noch einen starken Chlorgeruch, so fügt man noch 0,1 g desselben Salzes — vorher in etwas schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst — zu und schüttelt von Neuem einige Zeit. Sollte auch dann noch starker Chlorgeruch bemerkbar sein, so fährt man mit diesen Zusätzen von je 0,1 Eisensalz fort, bis

der Geruch vollkommen verschwunden ist. Da man bei der Verdünnung des frisch bereiteten Chlorwassers der stets bei der Aufbewahrung sich vollziehenden Zersetzung Rechnung trägt, so giebt man ihm von Anfang an einen etwas grösseren Gehalt an Chlor und wird man ein Präparat, welches nach vorstehenden Angaben nur noch 0,1 Eisenoxydulsalz oxydiren kann — Prüfung mit übermangansaurem Kalium oder rothem Blutlaugensalz — nicht weiter verdünnen, ein noch 0,2 oxydirendes dagegen mit $^1/_6$, ein 0,3 oxydirendes mit $^2/_6$ destillirten Wassers versetzen etc. Ein vollkommen gesättigtes Chlorwasser kann nahezu mit einem gleichen Volum Wasser verdünnt werden.

Maassanalytische Bestimmungsmethoden des Chlorgehalts.

I. Eine sehr bequeme Bestimmungsmethode beruht auf dem Verhalten des Chlors zu Jodkalium, welches dadurch in Chlorkalium und freies Jod verwandelt wird, und der Ermittelung des so abgeschiedenen Jods durch eine Lösung von unterschwefligsaurem Natrium, deren Gehalt bekannt ist:

a) $2\,KJ + 2\,Cl = 2\,KCl + 2\,J$
Jodkalium, Chlor (71), Chlorkalium, Jod (254)

b) $2\,J + 2(Na^2S^2O^3 + 5H^2O) = Na^2S^4O^6 + 2\,NaJ + 10\,H^2O$
Jod (254), Unterschwefligs. Natrium (496), Tetrathions. Natrium, Jodnatrium, Wasser

Zu diesem Behufe ist nur eine Normallösung erforderlich, welche man sich bereitet durch Auflösen von 24,8 g fein zerriebenem und zwischen Fliesspapier gepresstem, chemisch reinem unterschwefligsaurem Natrium in Wasser und Verdünnen der Lösung auf 1000 ccm.

Nach vorstehenden Gleichungen entsprechen:

496 Thle. $Na^2S^2O^3 + 5\,H^2O$ = 254 Thln. J = 71 Thln. Cl
248 „ „ „ = 127 „ = 35,5 „ „
24,8 g „ „ = 12,7 g = 3,55 g „ mithin
1000 ccm $Na^2S^2O^3$ Lösung = 24,8 g $Na^2S^2O^3 + 5\,H^2O$ = 3,55 g Cl
1 ccm „ „ = = 0,00355 g Cl.

Jedes Cubikcentimeter der so bereiteten unterschwefligsauren Natriumlösung entspricht somit 0,00355 g Chlor, und ist mit dieser Zahl somit nur die Anzahl von Cubikcentimetern unterschwefligsaurer Natriumlösung, welche zur Titration des, durch das vorhanden gewesene Chlor, ausgeschiedenen Jods erforderlich war, zu multipliciren, um zu wissen, wie viel Chlor in dem angewandten Chlorwasser enthalten war.

Die Ausführung der Bestimmung geschieht in folgender Weise: 25 g des zu prüfenden Chlorwassers werden in einen Kolben oder eine Kochflasche (Fig. 55), worin sich eine Lösung von 4 bis 5 g Jodkalium in einer entsprechenden Wassermenge befindet, gebracht, die Mischung umgeschüttelt und zu derselben aus einer Bürette unter Umschwenken so viel unterschwefligsaure Natriumlösung zugesetzt, bis die ursprünglich braune Farbe in Blassgelb übergegangen ist. Sodann fügt man der Flüssigkeit einige Tropfen verdünnten Stärkekleisters zu und lässt dann noch tropfenweise unterschwefligsaure Natriumlösung bis zur Entfärbung zufliessen. Die Zahl der so verbrauchten Cubikcentimeter mit 0,00355 multiplicirt giebt die Menge des in den 25 g Chlorwasser enthalten gewesenen Chlors an.

Angenommen, es seien 30 ccm unterschwefligsaure Natriumlösung zur Titration jener 25 g Chlorwasser verbraucht worden, so enthielten dieselben $30 \times 0{,}00355 = 0{,}1065$ g Chlor, oder 100 g desselben 0,4260 g, entsprechend also 0,426 Proc. Chlor.

II. Wie bereits oben erörtert, wird schwefelsaures Eisenoxydul durch Chlor in schwefelsaures Eisenoxyd verwandelt, andererseits schwefelsaures Eisenoxydul auch durch übermangansaure Kaliumlösung unter Entfärbung der letzteren oxydirt. Fügt man daher zu einer abgewogenen Menge Chlorwasser eine ebenfalls genau gewogene, jedoch noch im Ueberschuss bleibende Menge von schwefelsaurem Eisenoxydul zu, so wird ein dem vorhandenen Chlor entsprechender Theil davon oxydirt werden, der Ueberschuss dagegen unverändert bleiben und durch eine ihrem Wirkungswerthe nach bekannte Lösung von übermangansaurem Kalium ermittelt werden können. Aus der Differenz zwischen der überhaupt zugefügten Eisensalzmenge und dem durch Titration mit übermangansaurem Kalium ermittelten Ueberschusse lässt sich dann die vorhanden gewesene Chlormenge berechnen.

Zu diesem Zwecke sind an Lösungen erforderlich:

1) Eine Auflösung von 4 bis 5 g (ungefähr abgewogen) übermangansaurem Kalium in 1000 ccm Wasser, welche man nach mehrtägigem Absetzenlassen klar von dem Bodensatze abgiesst und eventuell den letzten Rest durch Asbest filtrirt. Dieselbe ist in mit Glasstopfen verschlossener Flasche vor Staub und Licht geschützt aufzubewahren.

2) Eine Lösung chemisch reiner, luftrockener Oxalsäure, $\begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix} + 2\,H^2O$, von 6,30 g auf 1000 ccm Wasser.

Es ist zunächst der Wirkungswerth der übermangansauren Kalium-(Chamäleon-)Lösung zu bestimmen, d. h. zu ermitteln, welche Anzahl von Cubikcentimetern derselben erforderlich ist, um eine beliebige, aber genau gewogene Menge von schwefelsaurem Eisenoxydul zu oxydiren. Da die Chamäleonlösung sich beim Aufbewahren bezüglich ihres Gehaltes an übermangansaurem Kalium ändert, so ist eine derartige Einstellung vor dem jedesmaligen Gebrauche vorzunehmen. Um aber der jedesmaligen genauen Abwägung des dazu erforderlichen schwefelsauren Eisenoxyduls überhoben zu sein, bereitet man sich obige Oxalsäurelösung, stellt dagegen die Chamäleonlösung ein und rechnet die Oxalsäuremenge nach nachstehenden Gleichungen auf schwefelsaures Eisenoxydul um:

	$10\,(FeSO^4 + 7\,H^2O)$	+	$K^2Mn^2O^8$	+	$9\,H^2SO^4$		
	Schwefels. Eisenoxydul (2780)		Uebermangans. Kalium (316)		Schwefelsäure		
=	$5\,Fe^2(SO^4)^3$	+	$2\,MnSO^4$	+	$2\,KHSO^4$	+	$78\,H^2O$;
	Schwefels. Eisenoxyd		Schwefels. Mangan		Saures schwefels. Kalium		Wasser

	$5\left(\begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix} + 2\,H^2O\right)$	+	$K^2Mn^2O^8$	+	$4\,H^2SO^4$		
	Oxalsäure (630)		Uebermangans. Kalium (316)		Schwefelsäure		
=	$2\,KHSO^4$	+	$2\,MnSO^4$	+	$10\,CO^2$	+	$18\,H^2O$
	Saures schwefels. Kalium		Schwefels. Mangan		Kohlensäureanhydrid		Wasser

630 Thle. Oxalsäure: $\begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix} + 2H^2O$, haben somit gleichen Wirkungswerth, wie 2780 Thle. schwefelsaures Eisenoxydul: $FeSO^4 + 7H^2O$, oder 0,063 g Oxalsäure = 10 ccm obiger Lösung, entsprechen 0,278 g schwefelsaurem Eisenoxydul.

Die Einstellung der Chamäleonlösung gegen die Oxalsäurelösung geschieht in folgender Weise: 10 ccm Oxalsäurelösung werden in einem Becherglase mit der fünf- bis sechsfachen Menge destillirten Wassers und mit 4 bis 5 g reiner Schwefelsäure versetzt. Zu dem auf 80⁰ bis 90⁰ erwärmten Gemische fügt man alsdann aus einer Gay-Lussac'schen Bürette (s. S. 111) unter Umrühren so viel Chamäleonlösung zu, bis eine dauernde Rosafärbung, welche am leichtesten beim Hindurchsehen durch die Flüssigkeit gegen ein weisses Papier erkennbar ist, eintritt. Angenommen, es seien hierzu 9 ccm Chamäleonlösung erforderlich gewesen, so entsprechen dieselben 0,063 g $\begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix} + 2H^2O = 0{,}278$ g $FeSO^4 + 7H^2O$.

Zur Ausführung der eigentlichen Bestimmung werden 25 g des zu prüfenden Chlorwassers in eine Kochflasche gebracht, welche eine Lösung von 2,5 g schwefelsaurem Eisenoxydul in einer entsprechenden, mit 4 bis 5 g reiner Schwefelsäure versetzten Menge Wassers enthält, das Gemisch einige Zeit geschüttelt und dann zu demselben, nachdem es in einem Becherglase mit der fünf- bis zehnfachen Menge destillirtem Wasser verdünnt worden, aus einer Gay-Lusac'schen Bürette unter Umrühren so viel der zuvor in obiger Weise eingestellten Chamäleonlösung zufügt, bis eine dauernde Rosafärbung eintritt.

Aus der so verbrauchten Menge Chamäleonlösung lässt sich der Ueberschuss an $FeSO^4 + 7H^2O$ berechnen, dieser von den angewendeten 2,5 g $FeSO^4 + 7H^2O$ abgezogen, ergiebt die Menge Eisensalz, welche durch das, in jenen 25 g Chlorwasser vorhanden gewesene Chlor oxydirt worden ist, und kann letzteres leicht nach den auf S. 170 angegebenen Gleichungen daraus berechnet werden.

Angenommen es seien zur Rücktitration an Chamäleonlösung verbraucht worden 50 ccm, so entsprechen dieselben 1,544 g $FeSO^4 + 7H^2O$, da wie oben ermittelt, 9 ccm Chamäleonlösung = 0,278 $FeSO^4 + 7H^2O$ sind.

$$9 : 0{,}278 = 50 : x$$
$$x = 1{,}544.$$

Diese 1,544 g müssen den Ueberschuss an $FeSO^4 + 7H^2O$ ausdrücken, so dass in Wirklichkeit von den angewendeten 2,5 g $FeSO^4 + 7H^2O$ nur 2,5 — 1,544 = 0,956 g durch das in den 25 g Chlorwasser vorhanden gewesene Chlor oxydirt sind.

Nach den Gleichungen auf S. 170 oxydiren aber 71 Thle. Chlor 556 Thle. schwefelsaures Eisenoxydul, es werden also jene 0,956 g dieses Salzes von 0,122 g Chlor oxydirt worden sein, d. h. jene 25 g angewendeten Chlorwassers enthielten 0,122 g Chlor, 100 g also 0,488 oder 0,488 Proc.

$$556 : 71 = 0{,}956 : x$$
$$x = 0{,}122.$$

III. Eine dritte Methode der maassanalytischen Bestimmung beruht auf der Umwandlung der arsenigen Säure durch Chlor in Arsensäure und einer Rücktitration der im Ueberschuss zugesetzten arsenigen Säure durch Jodlösung. An Lösungen sind hierzu erforderlich:

1) Eine Lösung von 4,95 g aus Salzsäure umkrystallisirten, chemisch reinen Arsenigsäureanhydrids: As^2O^3, auf 1000 ccm Wasser.

Das Arsenigsäureanhydrid wird in eine Kochflasche gebracht, 20 bis 25 g

doppelt kohlensaures Natrium[1]) und circa 100 ccm Wasser zugefügt, die Lösung durch Erwärmen bewirkt und dieselbe nach dem Erkalten auf 1000 ccm verdünnt.

2) Eine Lösung von 12,7 g reinsten resublimirten, über geglühtem Aetzbaryt getrockneten Jods in 40 g Jodkalium und circa 100 ccm Wasser, verdünnt auf 1000 ccm. Sollte kein reines Jod zur Verfügung stehen, so ist etwas mehr als 12,7 g anzuwenden und die Lösung, wie S. 119 angegeben, einzustellen.

Aus nachstehenden Gleichungen geht hervor, dass 1 ccm arsenige Säurelösung 1 ccm der so bereiteten Jodlösung entspricht:

As^2O^3	+	4 Cl	+	$2 H^2O$	=	As^2O^5	+	4 HCl
Arsenigsäure-anhydrid		Chlor		Wasser		Arsensäure-anhydrid		Chlor-wasserstoff
(198)		(142)						
4,95		3,55						

As^2O^3	+	4 J	+	$2 H^2O$	=	As^2O^5	+	4 HJ
Arsenigsäure-anhydrid		Jod				Arsensäure-anhydrid		Jod-wasser-stoff
(198)		(508)						
4,95		12,7						

4,95 g As^2O^3	=	3,55 g Cl	=	12,7 g J
1000 ccm As^2O^3lösung	=	3,55 g Cl	=	1000 ccm Jlösung
1 ccm „	=	0,00355 g Cl	=	1 ccm „

Zur Ausführung der Bestimmung werden 25 g des zu prüfenden Chlorwassers in eine Kochflasche, welche eine Lösung von 1 bis 2 g doppeltkohlensaurem Natrium in einer genügenden Wassermenge enthält, gebracht, und hierzu von der in einer Bürette befindlichen arsenigen Säurelösung cubikcentimeterweise so viel zugesetzt, bis ein mittelst eines Glasstabes herausgenommener Tropfen mit einem Tropfen Jodkaliumstärkekleister zusammengebracht, der sich auf einem weissen Untergrunde befindet, keine Blaufärbung mehr verursacht. Letztere wird so lange zu beobachten sein, als noch nicht genügend arsenige Säurelösung zugefügt ist, also noch überschüssig vorhandenes Chlor eine Ausscheidung von Jod und die dadurch bedingte Bildung blauer Jodstärke bewirkt. Hat man nach jedem zugesetzten Cubikcentimeter arseniger Säurelösung einen Tropfen herausgenommen und in der angegebenen Weise geprüft, so ist der Ueberschuss davon so gering, dass er in den meisten Fällen vernachlässigt werden kann, und mithin nur die Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter As^2O^3lösung mit 0,00355 zu multipliciren ist, um die in den angewendeten 25 g Chlorwasser vorhanden gewesene Chlormenge zu ermitteln. Angenommen, es seien so verbraucht 30 ccm arseniger Säurelösung, so enthielten jene 25 g Chlorwasser 30 × 0,00355 = 0,1065 g Chlor, 100 g davon also 0,4260 g Chlor.

Wollte man den Gehalt an Chlor ganz genau finden, so würde der geringe Ueberschuss an arseniger Säurelösung durch obige Jodlösung leicht zu ermitteln sein, indem man der Mischung zunächst etwas Stärkekleister und dann aus einer Gay-Lussac'schen Bürette Jodlösung bis zur schwachen Blaufärbung zuzusetzen hätte. Da, wie vorstehend erörtert, 1 ccm Jodlösung gleich 1 ccm arseniger Säurelösung ist, so hat man die Zahl der an Jodlösung

---

[1]) An Stelle des doppelt kohlensauren Natriums kann auch die doppelte Menge an krystallisirtem kohlensaurem Natrium verwendet werden, welches jedoch ebenso wie ersteres Salz auf reducirende Verunreinigungen in der Weise zu prüfen ist, dass man die Lösung desselben mit etwas Stärkekleister und einem Tropfen Jodlösung versetzt, wodurch sofort Blaufärbung bewirkt werden muss.

verbrauchten Cubikcentimeter nur von der zuvor zugesetzten Anzahl Cubikcentimeter arseniger Säurelösung abzuziehen und dann die Differenz mit 0,00355 zu multipliciren. Angenommen, es wären zur Rücktitration der überschüssig zugesetzten arsenigen Säurelösung 0,6 ccm Jodlösung erforderlich gewesen, so würden in Wirklichkeit nur durch das vorhanden gewesene Chlor 30 — 0,6 = 29,4 ccm arseniger Säurelösung oxydirt worden sein, also jene 25 g des geprüften Chlorwassers 29,4 × 0,00355 = 0,10437 g Chlor oder 100 g 0,41748 g Chlor enthalten haben.

Wasserstoffverbindungen des Chlors.

Das Chlor liefert mit dem Wasserstoff nur eine Verbindung, den Chlorwasserstoff: HCl.

Chlorwasserstoff: HCl.

(Cl: 97,26, H: 2,74.)

Geschichtliches. Obschon die Salzsäure von den arabischen Alchimisten, gemischt mit Salpetersäure als Königswasser angewendet wurde, so war sie in reiner Gestalt doch ihnen unbekannt. Als solche wurde sie zuerst in wässeriger Lösung von Basilius Valentinus im 15. Jahrhundert durch Destillation von Kochsalz mit Eisenvitriol bereitet und als *Aqua caustica*, später als *Spiritus salis acidus* bezeichnet. Aus Kochsalz und Schwefelsäure gewann sie zuerst Glauber in der Mitte des 17. Jahrhunderts und belegte sie mit dem Namen *Spiritus fumans Glauberi*. Priestly stellte dieselbe 1772 im reinen, gasförmigen Zustande dar. Der Name *Acidum muriaticum* wurde von Lavoisier, welcher dieselbe für sauerstoffhaltig hielt, von *muria*: Kochsalz, abgeleitet. Die eigentliche Zusammensetzung stellten erst 1810 die Untersuchungen von Davy, Gay-Lussac und Thénard endgültig fest.

Vorkommen. Der Chlorwasserstoff findet sich frei in vulcanischen Gasen und in einigen südamerikanischen Flüssen, die ihren Ursprung in vulcanischen Gegenden haben — Rio vinagre, Sungi Paït —.

Bildung. Chlorwasserstoff entsteht durch directe Vereinigung seiner Bestandtheile, wenn dieselben in Gasform zu gleichen Volumen der Einwirkung des Lichtes ausgesetzt werden. Die Vereinigung geschieht, ohne dass eine Verminderung des Gasvolums eintritt, langsam im zerstreuten Tageslichte, schnell unter Explosion im Sonnen- oder Magnesiumlichte. 1 Volum Wasserstoff verbindet sich dabei mit 1 Volum Chlor zu 2 Volumen Chlorwasserstoff. Chlorwasserstoff entsteht ferner, wie bereits früher erwähnt, bei Einwirkung von Chlor auf Wasser im Lichte, sowie bei Einwirkung desselben auf viele wasserstoffhaltige Verbindungen. Die gebräuchlichste Methode der Darstellung des Chlorwasserstoffs beruht auf der Zerlegung eines Chlormetalls, gewöhnlich des Chlornatriums, Kochsalzes, mit concentrirter Schwefelsäure, wobei je nach der Temperatur neben Chlorwasserstoffsaures oder neutrales schwefelsaures Natrium gebildet wird.

Eigenschaften. Der Chlorwasserstoff bildet ein farbloses, stechend

riechendes, an der Luft Nebel bildendes Gas von 1,26 specif. Gew. (Luft = 1) und 18,25 (H = 1). Dasselbe ist coërcibel, indem es bei + 10° unter einem Drucke von 40 Atmosphären sich in eine farblose Flüssigkeit verwandelt. 1 Liter Chlorwasserstoff wiegt bei 0° und 760 mm Druck 1,63 g. Wasser löst den Chlorwasserstoff reichlich auf zu einer farblosen, stark sauren Flüssigkeit, welche als Salzsäure bezeichnet wird. 1 Volum Wasser von 0° löst 520 Volume, von 15° 450 Volume Chlorwasserstoff auf. Eine solche bei 15° gesättigte Lösung ist eine an der Luft stark rauchende Flüssigkeit von 1,2 specif. Gew. und einem Gehalte von 40 Proc. Chlorwasserstoff ($HCl + 3 H^2O$).

Ein festes, krystallisirbares Hydrat, $HCl + 2 H^2O$, erhält man durch Einleiten von Chlorwasserstoff in rauchende Salzsäure bei — 22°. Das Gas wird absorbirt, bis plötzlich die Temperatur auf — 18° steigt und sich jenes Hydrat in Krystallen abscheidet. Unterwirft man starke Salzsäure der Destillation, so entweicht zunächst Chlorwasserstoff und es bleibt eine schwächere Säure zurück, wogegen eine verdünntere — unter 20 Proc. HCl — zunächst Wasser abgiebt und so stärker wird. In beiden Fällen bleibt zuletzt eine constant und ohne Zersetzung bei 110° siedende Säure vom specif. Gew. 1,104, entsprechend 20,17 Proc. HCl: $HCl + 8 H^2O$, zurück.

Durch die Einwirkung des elektrischen Stromes zerfällt die starke wässerige Säure in gleiche Volume Chlor und Wasserstoff, wovon sich ersteres am positiven, letzterer am negativen Pole abscheidet.

Sowohl das Chlorwasserstoffgas, als auch die wässerige Salzsäure wirkt lösend auf viele Metalle ein unter Entwickelung von Wasserstoff und Bildung von Chlormetallen:

Zn	+	$2 HCl$	=	$ZnCl^2$	+	$2 H$
Zink		Chlorwasserstoff		Chlorzink		Wasserstoff

Nicht gelöst werden die edlen Metalle, wie Silber, Gold, Quecksilber, Platin etc. Oxyde und Hydroxyde werden unter Abspaltung von Wasser in Chlorverbindungen verwandelt, Schwefelmetalle unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff:

CuO	+	$2 HCl$	=	$CuCl^2$	+	H^2O
Kupferoxyd		Chlorwasserstoff		Kupferchlorid		Wasser
KHO	+	HCl	=	KCl	+	H^2O
Kaliumhydroxyd		Chlorwasserstoff		Chlorkalium		Wasser
FeS	+	$2 HCl$	=	$FeCl^2$	+	H^2S
Schwefeleisen		Chlorwasserstoff		Eisenchlorür		Schwefelwasserstoff

Die Superoxyde der Alkalien und alkalischen Erden geben mit Salzsäure Chlormetall und Wasserstoffsuperoxyd, die der Schwermetalle Chlormetall, Wasser und freies Chlor:

BaO^2	+	$2 HCl$	=	$BaCl^2$	+	H^2O^2
Baryumsuperoxyd		Chlorwasserstoff		Chlorbaryum		Wasserstoffsuperoxyd

MnO^2	+	$4HCl$	=	$MnCl^2$	+	$2H^2O$	+	$2Cl$
Mangansuperoxyd		Chlorwasserstoff		Manganchlorür		Wasser		Chlor

Aus vielen Salzen macht die Salzsäure vermöge ihrer stark sauren Eigenschaften die betreffenden Säuren frei, um sich mit den Metallen zu Chlormetallen zu verbinden, so z. B. die Kohlensäure, Phosphorsäure, arsenige Säure, Arsensäure, ja unter Umständen auch Schwefelsäure und die Salpetersäure.

$CaCO^3$	+	$2HCl$	=	$CaCl^2$	+	CO^2	+	H^2O
Kohlensaures Calcium		Chlorwasserstoff		Chlorcalcium		Kohlensäureanhydrid		Wasser

Erkennung und Bestimmung. Man erkennt die freie Salzsäure zunächst, wenn sie nicht zu verdünnt ist, an dem Verhalten gegen die Superoxyde der Schwermetalle. Erwärmt man etwas Mennige (Bleisuperoxyd) damit, so verschwindet die rothe Farbe, indem sich weisses Chlorblei bildet und Chlor entwickelt wird, welches leicht durch Farbe und Geruch, sowie die Blaufärbung von Jodkaliumstärkepapier erkannt wird. Sehr verdünnte Salzsäure enthaltende Flüssigkeiten wird man zunächst der Destillation unterwerfen und das Destillat durch die saure Reaction mit empfindlichem Lackmuspapier und das den löslichen Chlormetallen entsprechende Verhalten gegen salpetersaure Silber- oder Quecksilberoxydullösung erkennen. Die quantitative Bestimmung des Gehaltes einer Flüssigkeit an freier Salzsäure geschieht durch Ermittelung des specifischen Gewichtes unter Berücksichtigung der Temperatur — siehe S. 184 —, oder da, wo es sich nicht um Bestimmung von Lösungen reiner Salzsäure in Wasser handelt, durch Ueberführung derselben in Chlorsilber, durch Fällung mit salpetersaurem Silber in salpetersaurer Lösung. Die Ausführung dieser Bestimmung geschieht in einer den löslichen Chlorverbindungen genau entsprechenden Weise (S. 114 und 165).

Die Salzsäure findet sowohl im Laboratorium, als auch in der Technik eine ausgedehnte Verwendung, und zwar theils in Gestalt von roher, theils in Gestalt von chemisch reiner Säure, Handelssorten, welche sich durch Concentration und grössere oder geringere Reinheit unterscheiden.

A. Rohe Salzsäure.

Acidum hydrochloricum crudum s. acidum muriaticum crudum.

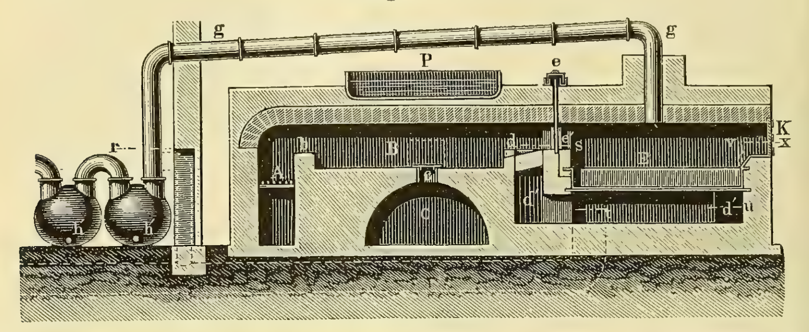
Die in dem Handel befindliche rohe Salzsäure wird fast ausschliesslich als Nebenproduct der Sodafabrikation gewonnen, deren Ausgangsmaterial das durch Einwirkung von 1 Molecül Schwefelsäure auf 2 Molecüle Kochsalz erzeugte schwefelsaure Natrium bildet. Die Zersetzung geschieht in sogenannten Sulfatöfen. Es sind dies Flammöfen, welche gewöhnlich aus zwei Abtheilungen bestehen (Fig. 74, a. f. S.).

Das Kochsalz wird durch die Thür *K* in die zweite Pfanne *E* gebracht und durch eine im Gewölbe befindliche Trichterröhre allmälig ein gleiches Gewicht Schwefelsäure vom specif. Gew. 1,7 zugesetzt. Das sich nach der Gleichung:

$2\,NaCl$	+	H^2SO^4	=	$NaHSO^4$	+	HCl	+	$NaCl$
Chlor-natrium		Schwefel-säure		Saures schwefelsaures Natrium		Chlor-wasserstoff		Chlor-natrium

entwickelnde Chlorwasserstoffgas entweicht durch das Abzugsrohr *gg* und gelangt aus diesem in ein System von Ballons aus Steingut — Bombonnes —, die etwa zur Häfte mit Wasser gefüllt sind, oder an deren Stelle in thurmähnliche, mit Coaksstücken gefüllte Condensationsapparte, in denen ein Strom kalten Wassers langsam herunter fliesst. Das schliesslich aus dem letzten Bombonne oder dem letzten Condensationsthurme entweichende, gewöhnlich noch

Fig. 74.



kleine Mengen Chlorwasserstoff enthaltende Gas gelangt in einen hohen Schornstein und von da in die Atmosphäre. Die Einwirkung der Schwefelsäure auf das Kochsalz wird durch die Wärme der Feuergase — die aus dem Feuerraume *A* kommende Flamme geht über die Feuerbrücke *b*, bestreicht direct die Pfanne *B*, von wo aus dann die heisse Feuerluft durch absteigende Züge *d'* unter die zweite Pfanne *E* und von da in das Abzugsrohr gelangt — gefördert, jedoch trotzdem im Wesentlichen hier nur saures schwefelsaures Natrium: $NaHSO^4$, erzeugt. Lässt daher die Entwickelung des Chlorwasserstoffs aus der Pfanne *E* nach, so wird die zwischen *B* und *E* befindliche Schiebervorrichtung *e* geöffnet, die Salzmasse nach *B* hinübergekrückt und hier unter der Einwirkung der directen Flamme dieselbe nahezu der Rothgluth ausgesetzt. Hierbei findet eine weitere Chlorwasserstoffentwickelung statt, indem das zunächst in *E* erzeugte saure schwefelsaure Natrium auf noch unverändert gebliebenes Chlornatrium einwirkt:

$NaHSO^4$	+	$NaCl$	=	Na^2SO^4	+	HCl
Saures schwefels. Natrium		Chlor-natrium		Neutrales schwefelsaures Natrium		Chlor-wasserstoff

Die so noch erzeugte, naturgemäss durch die Feuergase verunreinigte Säure, gelangt durch den Abzug *d* unter die Pfanne *E* und von hier aus durch das Ableitungsrohr *t* in gesonderte Condensationsapparate, welche entsprechend denen, die das reinere aus *E* entweichende Gas aufnehmen, eingerichtet sind.

Die auf diese Weise in enormen Mengen bereitete rohe Salzsäure ist eine gelbliche, an der Luft rauchende Flüssigkeit von 1,16 bis 1,17 specif. Gew., entsprechend einem Gehalte von 30 bis 33 Proc. HCl. Sie enthält gewöhnlich kleine Mengen von schwefliger Säure, Schwefelsäure,

Chlor, Thonerde, Eisen, organischer Substanz — letztere beiden Verunreinigungen bedingen die gelbe Farbe — und bisweilen auch Arsen.

Die Pharm. germ. verlangt eine arsenfreie rohe Salzsäure; eine solche kennzeichnet sich in folgender Weise:

1) (Nach Bettendorf.) 10,0 der fraglichen Säure werden mit 2,0 krystallisirtem Zinnchlorür versetzt und die Mischung eine halbe Stunde im Wasserbade erwärmt: es darf keine Bräunung oder Abscheidung von metallischem Arsen eintreten (s. S. 149).

2) 10,0 der zu prüfenden Säure werden mit einem Körnchen chlorsaurem Kalium erwärmt, um etwa vorhandene schweflige Säure zu oxydiren, sodann mit der zehnfachen Menge Wassers verdünnt und schliesslich die Mischung mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt. Nach vierundzwanzigstündigem Stehen der in einem verschlossenen Gefässe befindlichen Flüssigkeit an einem warmen Orte, darf bei Abwesenheit von Arsen keine Abscheidung gelber Flocken von Schwefelarsen stattfinden. Sollte dies der Fall sein, so kann der Niederschlag nach dem Abfiltriren und Auswaschen leicht damit, wie S. 149 angegeben, identificirt werden.

$2\,H^3AsO^4$	+	$5\,H^2S$	=	As^2S^3	+	$2\,S$	+	$8\,H^2O$
Arsensäure		Schwefelwasserstoff		Schwefelarsen		Schwefel		Wasser

Ueber die Menge der übrigen, oben angeführten Verunreinigungen lässt sich je nach den stärkeren oder schwächeren Reactionen, welche nach den unter reiner Salzsäure angegebenen Prüfungsmethoden eintreten, leicht ein Urtheil fällen.

B. Reine Salzsäure.

Acidum hydrochloricum purum, acidum muriaticum purum.

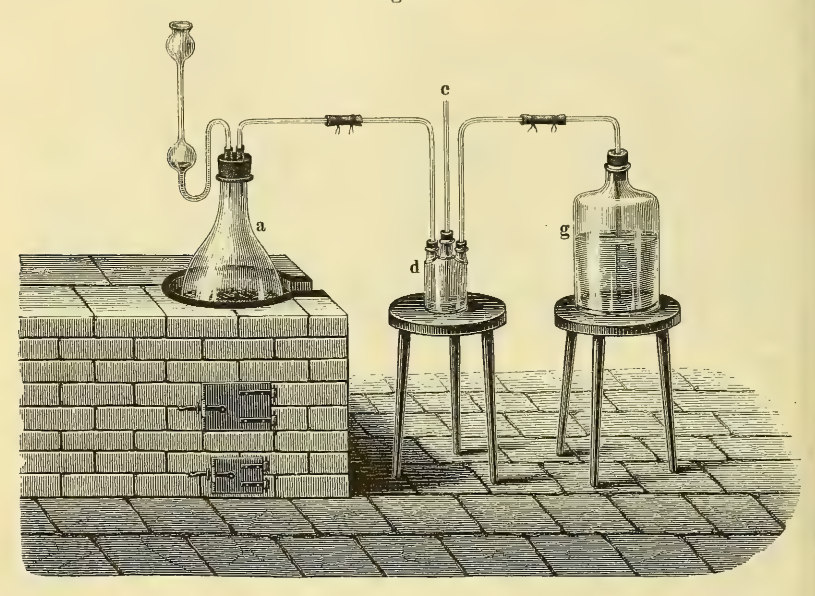
Die Darstellung der reinen Salzsäure wird in Glasgefässen ausgeführt und zwar wendet man, um die Zersetzung bei niederer Temperatur vollziehen zu können, auf 1 Mol. Kochsalz 1 Mol. Schwefelsäure an, welche zuvor noch mit etwas Wasser verdünnt wird. Der Vorgang ist dann folgender:

$NaCl$	+	H^2SO^4	=	$NaHSO^4$	+	HCl
Chlornatrium (58,5)		Schwefelsäure (98)		Saur. schwefels. Natrium		Chlorwasserstoff (36,5)

Die Ausführung der Operation geschieht in nachstehender Weise: 6 Thle. getrocknetes Kochsalz werden in einem geräumigen — kaum zur Hälfte gefüllten — Kolben, der mit einem doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen ist (Fig. 75, a. f. S.), durch ein Trichterrohr mit einem erkalteten Gemisch aus 2 bis $2\frac{1}{2}$ Thln. Wasser und 11 Thln. englischer Schwefelsäure allmälig übergossen. Das sich sofort entwickelnde Gas geht zunächst durch eine etwas Wasser enthaltende Waschflasche und dann in das zur Absorption bestimmte Gefäss, welches 7 bis 8 Thle. destillirtes Wasser enthält und behufs der Abkühlung in kaltes Wasser zu stellen ist. Das Einleitungsrohr darf nur $\frac{1}{2}$ bis 1 cm weit in das absorbirende Wasser eintauchen, und muss daher das betreffende Gefäss in dem Maasse, wie sich die Flüssigkeit vermehrt, niedriger gestellt werden. Da jeder Antheil der auf das Kochsalz gegossenen Schwefelsäure sofort unter Schäumen eine lebhafte Gasentwickelung bewirkt, so ist mit dem Eingiessen erst dann

zu beginnen, wenn der Apparat vollkommen aufgestellt ist. Um ein Uebersteigen zu verhindern sind die eingegossenen Säuremengen nicht zu gross zu bemessen. Sobald alle Säure eingetragen ist und die Entwickelung in der Kälte nachgelassen hat, erwärmt man den in einer Sandcapelle stehenden Kolben gelinde. Hat das Schäumen der Mischung aufgehört, so erhitzt man stärker und setzt dasselbe bis zum vollständigen Flüssigwerden des Kolbeninhaltes fort. Die Operation ist durch Oeffnen der zwischen Entwickelungskolben und Waschflasche befindlichen Kautschukverbindung zu unterbrechen, sobald nicht mehr kaltes Chlorwasserstoffgas übergeht, sondern der Dampf über-

Fig. 75.



destillirender wässeriger Salzsäure das Zwischengefäss und die Leitungsröhren stark erhitzt. Um das Erstarren des Kolbeninhaltes zu verhindern, giesst man durch das Trichterrohr nach Beendigung der Operation und theilweisen Abkühlung etwas warmes Wasser in den Kolben hinein.

Die Verdünnung der so bereiteten Salzsäure auf das richtige specif. Gewicht ist leicht nach beistehender Tabelle und unter Anwendung nachstehender Gleichungen zu bewirken.

Angenommen, die dargestellte Säure habe ein specif. Gew. von 1,149, entsprechend nach der Tabelle S. 184 einem Gehalte von 30 Proc. HCl, und sie solle auf ein specif. Gew. von 1,124, entsprechend einem Gehalte von 25 Proc. HCl, verdünnt werden, so müsste also $\frac{30}{100} = \frac{25}{100}$ werden, was jedoch nur durch Vergrösserung des Nenners von $\frac{30}{100}$ um x geschehen kann, es ergiebt sich also:

$\frac{30}{100 + x} = \frac{25}{100}$; ausgeführt:

$$3000 = 2500 + 25\,x$$
$$3000 - 2500 = 25\,x$$
$$500 = 25\,x$$
$$20 = x$$

d. h. 100 Thle. 30 Proc. HClhaltiger Salzsäure sind noch mit 20 Thln. Wasser zu verdünnen, um eine Säure von 25 Proc. HCl zu erhalten. Hätte man nun z. B. 6525 g solcher 30 Proc. HCl enthaltender Säure, so würden diese 1305 g Wasser zur Verdünnung auf einen Gehalt von 25 Proc. fordern:

$$100 : 20 = 6525 : x$$
$$x = 1305$$

Noch einfacher ergiebt sich die Wassermenge, die zur Verdünnung bis zu einem gewissen Procentgehalte zuzusetzten ist, nach folgender Erwägung: Die Menge der concentrirten Säure und die der zu bereitenden verdünnten Säure muss umgekehrt proportional sein dem beiderseitigen Gehalte an HCl. Dividirt man daher das Product aus der Menge der zu verdünnenden Säure und dem Procentgehalte derselben, durch den Procentgehalt der darzustellenden verdünnten Säure, so ergiebt sich ohne Weiteres die Gewichtsmenge, bis zu welcher die fragliche Säure noch mit Wasser zu verdünnen ist, um zu der gewünschten Concentration zu gelangen. Im vorliegenden Beispiele also $\frac{6525 \times 30}{25} = 7830$; es sind also jene 6525 g auf 7830 g zu verdünnen, oder noch 7830 — 6525 = 1305 g Wasser zuzusetzen.

Die nach der Pharm. germ. officinelle reine Salzsäure ist eine farblose, vollständig flüchtige Flüssigkeit von 1,124 specif. Gew. bei 15°, entsprechend einem Gehalte von 25 Proc. HCl. Eine Säure von der Formel $HCl + 6\,H^2O$, deren Existenz nicht erwiesen ist, würde 25,2 Proc. HCl enthalten. Erwärmt giebt sie Chlorwasserstoffgas ab, bis sie auf einen Gehalt von 20,17 Proc. HCl gesunken ist, und dann als Hydrat: $HCl + 8\,H^2O$, unzersetzt bei 110° überdestillirt.

Da nach der auf S. 179 angegebenen Gleichung 58,5 Thle. NaCl 36,5 Thle. HCl liefern, so wird die theoretische Ausbeute an Salzsäure von 25 Proc. aus 6 Thln. Chlornatrium 14,96 Thle. betragen:

$$58{,}5 : 36{,}5 = 6 : x; \quad x = 3{,}74$$
$$25 : 100 = 3{,}74 : x; \quad x = 14{,}96$$

In praxi dürften jedoch etwa nur 13 bis 14 Thle. erhalten werden.

Prüfung. Ausser durch die Flüchtigkeit, welche durch Verdunsten einiger Tropfen der zu prüfenden Säure auf einem blanken Platinbleche zu constatiren ist, und das richtige specif. Gew.: 1,124 bei 15° = 25 Proc. HCl, ergiebt sich die Reinheit der Salzsäure noch durch folgende Reactionen:

1) Schwefelsäure. Die im Verhältniss von 1 : 5 mit Wasser verdünnte Säure zeige auf Zusatz von Chlorbaryumlösung, selbst bei längerem Stehen, weder Trübung noch Fällung.

2) Schweflige Säure. Die Anwesenheit dieser Säure würde sich schon theilweise durch vorstehende Reaction dargethan haben, denn dieselbe kann nicht gut bei Abwesenheit von Schwefelsäure, welche bei der Aufbewahrung daraus durch Oxydation gebildet wird, vorhanden sein.

a) Behufs directen Nachweises der schwefligen Säure wird die von dem schwefelsauren Baryum abfiltrirte klare Flüssigkeit mit etwas Chlorwasser versetzt. Entsteht hierdurch von Neuem eine Trübung, so war neben Schwefelsäure auch schweflige Säure vorhanden:

$$SO^2 + 2H^2O + 2Cl = H^2SO^4 + 2HCl.$$

b) Zu der mit 2 bis 3 Thln. Wasser verdünnten Salzsäure werden einige Stückchen chemisch reinen — schwefelfreien — Zinks zugesetzt und über das Reagenzglas, in dem die Operation vorgenommen wird, ein Stück Papier gelegt, welches mit verdünntem Bleiessig getränkt ist; es darf weder nach kürzerer, noch nach längerer Zeit eine Schwärzung des Papieres durch gebildetes Schwefelwasserstoffgas — Schwefelblei — eintreten:

$$SO^2 + 6H = H^2S + 2H^2O.$$

3. Eisen. Die mit 5 Theilen Wasser verdünnte Säure darf auf Zusatz von Schwefelcyankalium- (Rhodankalium-) Lösung keine Rothfärbung erleiden:

Fe^2Cl^6	+	$6CNSK$	=	$6KCl$	+	$Fe^2(CNS)^6$
Eisenchlorid		Rhodankalium		Chlorkalium		Rhodaneisen

4. Freies Chlor. a) Man versetzt die mit dem zweifachen Volume Wassers verdünnte Salzsäure mit etwas Jodkaliumstärkekleister, wodurch unmittelbar keine Blaufärbung von gebildeter Jodstärke eintreten darf. Das Jodkalium ist zuvor auf die Abwesenheit von jodsaurem Kalium — siehe dort — zu prüfen.

b) Ein Tropfen verdünnter Indigolösung muss die Salzsäure dauernd schwach blau färben.

c) Ein Stückchen Goldblatt — *Aurum foliatum* — damit längere Zeit digerirt, darf nichts an die Salzsäure abgeben. Eine theilweise Auflösung des Goldes ist durch Zusatz von starkem Schwefelwasserstoffwasser leicht durch die eintretende braunschwarze Färbung zu erkennen. Gold wird von reiner Salzsäure nicht angegriffen, dagegen von chlorhaltiger theilweise gelöst:

Au	+	$3Cl$	=	$AuCl^3$
Gold		Chlor		Goldchlorid

5. Metalle. Die mit der fünffachen Menge Wassers verdünnte Salzsäure giebt nach dem Sättigen mit Schwefelwasserstoff, selbst bei längerem Aufbewahren, keine farbige Trübung oder Fällung. Enthält die Salzsäure schweflige Säure, so ist dieselbe zuvor durch ein Körnchen chlorsaures Kalium zu oxydiren und das hierbei gebildete Chlor durch Erwärmen wieder zu verjagen. Eine nach langer Zeit eintretende, weissliche Trübung rührt nur von ausgeschiedenem Schwefel her, gebildet durch Zersetzung von Schwefelwasserstoff; eine gelbe von Arsen — jedoch ist der Niederschlag, welcher alsdann aus einer grösseren Menge Säure darzustellen ist, wie S. 149 angegeben, näher zu prüfen —; eine bräunliche — namentlich gegen einen weissen Untergrund betrachtet, hervortretend — von Blei.

6. Arsen. Die Pharm. germ. lässt zur gleichzeitigen Prüfung auf Arsen und schweflige Säure einen ex tempore hergestellten Marsh'schen Apparat anwenden. Zu diesem Behuf bringt man in ein möglichst langes Reagenzglas einige Stückchen arsen-, schwefel- und phosphorfreien Zinks, übergiesst dieselben mit so viel der mit 2 Theilen Wasser verdünnten Salzsäure, dass das Glas ungefähr nur $\frac{1}{10}$ angefüllt ist. In den oberen leeren Theil des Glases bringt man alsdann einen 3 cm langen, mit Bleiessig getränkten Pfropfen von Baumwolle und bedeckt das Glas mit Fliesspapier, welches mit einer Lösung von neutralem salpetersaurem Silber befeuchtet ist. Nachdem die Wasserstoffentwicklung eine halbe Stunde lebhaft, vor Licht geschützt, stattgefunden, zeigt sich bei Anwesenheit von schwefliger Säure eine Schwärzung der Baumwolle in Folge des gebildeten Schwefelwasserstoffs — Schwefelblei —; bei Anwesen-

heit von Arsen ruft das gebildete Arsenwasserstoffgas einen schwarzen Fleck auf dem Silberpapier hervor — metallisches Silber:

$AsCl^3$	+	3 H	=	As	+	3 HCl	
Chlor-arsen		Wasser-stoff		Arsen		Chlorwasser-stoff	

As	+	3 H	=	AsH^3
Arsen		Wasser-stoff		Arsenwasser-stoff

$2\,AsH^3$	+	$12\,AgNO^3$	+	$3\,H^2O$	=	As^2O^3	+	$12\,HNO^3$	+	12 Ag
Arsen-wasserstoff		Salpetersaures Silber		Wasser		Arsenigsäure-anhydrid		Salpeter-säure		Silber

Die praktische Ausführung dieser Reaction hat jedoch ihre Bedenken, da einestheils das im Handel befindliche Zink fast immer kleine Mengen von Phosphorzink enthält, welches bei der Behandlung mit Wasserstoff entwickelnden Säuren Phosphorwasserstoff bildet, der ebenfalls eine Schwärzung des Silberpapiers veranlasst, anderentheils auch reines Wasserstoffgas schon allein reducirend auf Silberlösung wirkt.

Die längere oder kürzere Zeit, welche erforderlich ist, um eine solche Schwärzung des Silberpapiers herbeizuführen, ebenso wie die grössere oder geringere Intensität derselben, kann allerdings für den Geübten Anhaltspunkte für die An- oder Abwesenheit des Arsens liefern.

Soll die Salzsäure jedoch mit Sicherheit auf ihre Reinheit von Arsen geprüft werden, so ist sie entweder, wie bereits oben erörtert, nach der Verdünnung mit Wasser durch Schwefelwasserstoff zu prüfen, oder man mischt einige Gramm davon mit dem doppelten Volum Bettendorf'scher Zinnchlorürlösung (s. S. 149) und lässt entweder die Mischung eine Stunde in der Kälte stehen, oder erwärmt sie eine halbe Stunde im Wasserbade. Die Anwesenheit von Arsen macht sich durch eine Braunfärbung — metallisches Arsen — der Mischung bemerkbar, die namentlich dann leicht zu erkennen ist, wenn man dieselbe mit reiner Zinnchlorürlösung, die mit einem halben Volum Wasser gemischt und eventuell gleichzeitig im Wasserbade mit erwärmt wurde, vergleicht, indem man beide gegen einen weissen Untergrund betrachtet.

Die empfindlichste Reaction auf Arsen bleibt auch in diesem Falle die Prüfung im Marsh'schen Apparate (s. unter Arsen). Zu diesem Behuf entwickelt man das Wasserstoffgas aus arsenfreiem Zink durch die zu prüfende Salzsäure, oder noch sicherer, man versetzt zunächst etwa 50,0 Salzsäure mit etwas chlorsaurem Kalium, um das vorhandene Arsen in Arsensäure überzuführen, erwärmt hierauf die Säure in einer gut glasirten Porcellanschale bis zur Austreibung des Chlors, fügt ca. 10,0 chemisch reiner Schwefelsäure zu und dampft, um alle Salzsäure zu entfernen, bis zur beginnenden Verflüchtigung der Schwefelsäure ein. Der Rückstand wird schliesslich in den Marsh'schen Apparat gebracht.

Gehalt der wässerigen Salzsäure an Chlorwasserstoff bei 15,5⁰ C. nach Ure.

Specif. Gew.	Procente HCl	Specif. Gew.	Procente HCl
1,2000	40,777	1,1349	27,321
1,1982	40,369	1,1328	26,913
1,1964	39,961	1,1308	26,505
1,1946	39,554	1,1287	26,098
1,1928	39,146	1,1267	25,690
1,1910	38,738	1,1247	25,282
1,1893	38,330	1,1226	24,874
1,1875	37,923	1,1206	24,466
1,1859	37,516	1,1185	24,058
1,1846	37,108	1,1164	23,650
1,1822	36,700	1,1143	23,242
1,1802	36,292	1,1123	22,834
1,1782	35,884	1,1102	22,426
1,1762	35,476	1,1082	22,019
1,1741	35,068	1,1061	21,611
1,1721	34,660	1,1041	21,203
1,1701	34,252	1,1020	20,796
1,1681	33,845	1,1000	20,288
1,1661	33,437	1,0980	19,980
1,1641	33,029	1,0960	19,572
1.1620	32,621	1,0939	19,165
1,1599	32,213	1,0919	18,757
1,1578	31,805	1,0899	18,349
1,1557	31,398	1,0879	17,941
1,1536	30,990	1,0859	17,534
1,1515	30,582	1,0838	17,126
1,1494	30,174	1,0818	17,718
1,1473	29,767	1,0798	16,310
1,1452	29,359	1,0778	15,902
1,1431	28,951	1,0758	15,494
1,1410	28,544	1,0738	15,087
1,1389	28,136	1,0718	14,679
1,1369	27,728	1,0697	14,271

Gehalt der wässerigen Salzsäure an Chlorwasserstoff bei 15,5° C. nach Ure (Fortsetzung).

Specif. Gew.	Procente HCl	Specif. Gew.	Procente HCl
1,0677	13,863	1,0337	6,932
1,0657	13,456	1,0318	6,524
1,0637	13,049	1,0298	6,116
1,0617	12,641	1,0279	5,709
1,0597	12,233	1,0259	5,301
1,0577	11,825	1,0239	4,893
1,0557	11,418	1,0220	4,486
1,0537	11,010	1,0200	4,078
1,0517	10,602	1,0180	3,670
1,0497	10,194	1,0160	3,262
1,0477	9,768	1,0140	2,854
1,0457	9,379	1,0120	2,447
1,0437	8,971	1,0100	2,039
1,0417	8,563	1,0080	1,631
1,0397	8,155	1,0060	1,224
1,0377	7,747	1,0040	0,816
1,0357	7,340	1,0020	0,408

Sauerstoff- und Sauerstoff-Wasserstoffverbindungen des Chlors.

a. Oxyde oder Säureanhydride:

Cl^2O: Unterchlorigsäureanhydrid oder Chlormonoxyd,
ClO^2: Unterchlorsäureanhydrid oder Chlordioxyd,
Cl^2O^3: Chlorigsäureanhydrid oder Chlortrioxyd.

b. Säuren.

$HClO$: Unterchlorige Säure,
$HClO^2$: Chlorige Säure,
$HClO^3$: Chlorsäure,
$HClO^4$: Ueberchlorsäure.

Das Chlor lässt sich mit dem Sauerstoff nicht direct vereinigen, sondern nur bei Gegenwart eines basischen Oxydes, wobei einerseits ein

Chlormetall, andererseits das Metallsalz einer Sauerstoffverbindung des Chlors entsteht. Der Sauerstoffgehalt derselben hängt ab von der Temperatur und der Concentration der Lösung. So liefert Chlor beim Einleiten in kalte, verdünnte Kalilauge:

$2\,KOH$	$+$	$2\,Cl$	$=$	KCl	$+$	$KClO$	$+$	H^2O
Kalium-hydroxyd		Chlor		Chlor-kalium		Unterchlorig-saures Kalium		Wasser

Ist die Lösung des Kaliumhydroxyds dagegen concentrirt oder zum Kochen erhitzt, so entsteht:

$6\,KHO$	$+$	$6\,Cl$	$=$	$5\,KCl$	$+$	$KClO^3$	$+$	$3\,H^2O$
Kalium-hydroxyd		Chlor		Chlor-kalium		Chlorsaures Kalium		Wasser

Bei der schwachen Affinität des Chlors zum Sauerstoff zeigen diese Verbindungen nur eine geringe Beständigkeit; sie geben daher leicht Sauerstoff ab und werden so zu kräftigen Oxydationsmitteln.

Unterchlorigsäureanhydrid, Chlormonoxyd: Cl^2O, entsteht durch Einwirkung von Chlor auf überschüssiges, trocknes Quecksilberoxyd (gefälltes):

$2\,HgO$	$+$	$4\,Cl$	$=$	Hg^2OCl^2	$+$	Cl^2O
Quecksilber-oxyd		Chlor		Quecksilber-oxychlorid		Unterchlorig-säureanhydrid

Rothbraune, bei 21⁰ siedende Flüssigkeit. Zerfällt schon beim Aufbewahren in Chlor und Sauerstoff, erwärmt sogar unter Explosion. Leicht löslich in Wasser zu unterchloriger Säure: $HClO$.

Unterchlorige Säure: $HClO$. Nur in Lösung und in Salzen bekannt. Eine Lösung der Säure wird erhalten durch Auflösen des Anhydrids in Wasser oder durch Einwirkung von Chlor auf überschüssiges, in Wasser suspendirtes Quecksilberoxyd und Abgiessen der Lösung von dem abgeschiedenen Quecksilberoxychlorid, oder Destillation der so bereiteten verdünnten Flüssigkeit:

$2\,HgO$	$+$	$4\,Cl$	$+$	H^2O	$=$	Hg^2OCl^2	$+$	$2\,HClO$
Quecksilber-oxyd		Chlor		Wasser		Quecksilber-oxychlorid		Unterchlorige Säure

Verdünnt: farblose; concentrirt: gelbe Lösung, welche leicht in Chlor, Chlorsäure, Sauerstoff und Wasser zerfällt; die unterchlorige Säure wirkt daher ebenso wie ihre Salze stark oxydirend und dadurch bleichend. Sie ist eine schwache einbasische Säure, deren Salze schon durch Kohlensäure zerlegt werden. Dieselben werden als Hypochlorite bezeichnet und finden ihrer bleichenden Wirkung wegen Anwendung in der Technik (Eau de Javelle, Eau de Labaraque, Chlorkalk). Mit Quecksilber geschüttelt, liefert die unterchlorige Säure gelbes, in verdünnter Salzsäure lösliches Oxychlorid, wogegen Chlor weisses, in Salzsäure unlösliches Quecksilberchlorür bildet. Salpetersaures Silber fällt aus den unterchlorigsauren Salzen oder aus den Lösungen der Säure, in Folge der leichten Zersetzbarkeit des unterchlorigsauren Silbers, nur Chlorsilber.

Unterchlorsäureanhydrid, Chlordioxyd: ClO^2. Gelbes, durch Kälte zu einer dunkelrothen Flüssigkeit verdichtbares, leicht unter Explosion sich zersetzendes Gas, welches beim vorsichtigen Erwärmen von chlorsaurem Kalium mit concentrirter Schwefelsäure entsteht:

$3KClO^3$	+	$2H^2SO^4$	=	$2ClO^2$	+	$KClO^4$	+	$2KHSO^4$	+	H^2O
Chlorsaures Kalium		Schwefelsäure		Unterchlorsäureanhydrid		Ueberchlorsaures Kalium		Saures schwefelsaures Kalium		Wasser

Chlorigsäureanhydrid, Chlortrioxyd: Cl^2O^3. Grünlich gelbes, zu einer rothbraunen Flüssigkeit condensirbares Gas, welches sich ebenfalls leicht unter Explosion zersetzt. Es entsteht durch Reduction der Chlorsäure, indem man 4 Thle. chlorsaures Kalium mit 3 Thln. Arsenigsäureanhydrid und wenig Wasser mischt und die Masse mit 12 Thln. Salpetersäure von 1,33 specif. Gew. und 4 Thln. Wasser auf 50 bis 60⁰ erwärmt:

1)

$KClO^3$	+	As^2O^3	+	$3HNO^3$	=	$HClO^3$	+	As^2O^5	+	N^2O^3	+	H^2O	+	KNO^3
Chlorsaures Kalium		Arsenigsäureanhydrid		Salpetersäure		Chlorsäure		Arsensäureanhydrid		Salpetrigsäureanhydrid		Wasser		Salpetersaures Kalium

2)

$2HClO^3$	+	N^2O^3	=	Cl^2O^3	+	$2HNO^3$
Chlorsäure		Salpetrigsäureanhydrid		Chlorigsäureanhydrid		Salpetersäure

Das Anhydrid wird von Wasser zu einer gelben, vielleicht chlorige Säure, $HClO^2$, enthaltenden Flüssigkeit gelöst.

Chlorsäure: $HClO^3$. Nur in Lösung und in Salzen bekannt. Sie bildet sich leicht durch Zersetzung der niedrigeren Säuren des Chlors oder deren wässerigen Lösungen im Lichte. Am besten wird eine Lösung der freien Säure durch Zerlegung des Baryumsalzes mit der erforderlichen Menge Schwefelsäure oder des Kaliumsalzes mit Kieselfluorwasserstoffsäure dargestellt. Durch Verdunsten im Vacuum lässt sich nur eine 40 Proc. $HClO^3$ enthaltende Lösung, entsprechend der Formel $HClO^3 + 7H^2O$ darstellen, da bei weiterer Concentration Zersetzung in Ueberchlorsäure, Chlor und Sauerstoff eintritt. Sie ist eine einbasische Säure, deren Salze Chlorate genannt werden. Dieselben entstehen durch Einleiten von Chlor in heisse Lösungen von basischen Oxyden, z. B. Kaliumchlorat, chlorsaures Kalium, durch Einleiten von Chlor in heisse Kalilauge:

$6KOH$	+	$6Cl$	=	$KClO^3$	+	$5KCl$	+	$3H^2O$
Kaliumhydrat		Chlor		Chlorsaures Kalium		Chlorkalium		Wasser

Die chlorsauren Salze sind sämmtlich in Wasser löslich; sie zeichnen sich durch die leichte Abgabe ihres gesammten Sauerstoffgehaltes aus, so dass sie schon bei dem Stossen, Schlagen, Erwärmen oder Zusammenreiben mit brennbaren oder leicht oxydirbaren Körpern, wie Kohle, Schwefel, Phosphor, Zucker, Cyankalium und anderen organischen Verbindungen, dieselben explosionsartig entzünden. Aus diesem Grunde ist es stets sorgfältig zu vermeiden, chlorsaure Salze mit derartigen Körpern durch Zusammenreiben zu mischen!

Ausser durch dieses Verhalten lassen sich die chlorsauren Salze auch noch durch folgende Merkmale erkennen: Die Lösungen derselben werden nicht durch salpetersaures Silber gefällt, wohl aber, nachdem man das trockne Salz zuvor erhitzt und man es so in ein Chlormetall und Sauerstoff gespalten hat. Auf glühende Kohle geworfen, bewirken die chlorsauren Salze lebhafte Verbrennungs-

erscheinungen; mischt man dieselben mit einer gleichen Menge Zucker und befeuchtet das Gemisch mit einem Tropfen concentrirter Schwefelsäure, so findet eine lebhafte Verpuffung statt. Die Lösung der chlorsauren Salze wirkt auf Indigolösung erst dann bleichend ein, wenn man dieselbe mit etwas Salzsäure erwärmt, oder wenn man nach dem Anwärmen etwas schweflige Säure oder schwefligsaures Salz zusetzt; die Chlorsäure wird hierdurch in niedere, oxydirend wirkende Oxydationsstufen verwandelt.

Das Anhydrid der Chlorsäure ist nicht bekannt.

Ueberchlorsäure: $HClO^4$. Diese Säure entsteht leicht aus der Chlorsäure durch Einwirkung von Licht oder Wärme. Um sie darzustellen wird ihr Kaliumsalz mit der vierfachen Menge concentrirter Schwefelsäure vorsichtig destillirt. Bei 110^0 destillirt wasserfreie Säure: $HClO^4$, als eine farblose, stark ätzende, an der Luft rauchende Flüssigkeit von 1,782 specif. Gew. über. Setzt man die Destillation weiter fort, so geht eine feste krystallinische Masse: $HClO^4 + H^2O$, über, welche, von Neuem destillirt, nochmals $HClO^4$ liefert, die bei 110^0 übergeht, während eine wässerige, erst bei 203^0 siedende Säure: $HClO^4 + 2\,H^2O$, zurückbleibt. Die Ueberchlorsäure ist eine kräftige einbasische Säure, welche nur im wasserfreien Zustande leicht zersetzlich, dagegen in wässeriger Lösung sehr beständig ist; Salzsäure, schweflige Säure, salpetrige Säure und Schwefelwasserstoff sind daher ohne Einfluss auf dieselbe. Unterschied von Chlorsäure etc.

Die überchlorsauren Salze — Perchlorate — werden erst bei höherer Temperatur als die chlorsauren Salze zersetzt. Salzsäure greift dieselben nicht an, ebensowenig schweflige Säure; es tritt also zum Unterschiede von den chlorsauren Salzen auf Zusatz von Salzsäure keine Bleichung der Indigolösung ein. Mit Schwefelsäure übergossen entwickeln sie kein explosives Gas (ClO^2). Gegen salpetersaures Silber verhalten sie sich wie die chlorsauren Salze. Das Anhydrid der Ueberchlorsäure ist nicht bekannt. Die von Davy als Euchlorin beschriebene Chlorverbindung des Sauerstoffs, welche bei Einwirkung von Salzsäure auf chlorsaures Kalium entstehen sollte, hat sich als ein Gemisch von Chlorig- und Unterchlorsäureanhydrid herausgestellt.

Verbindungen des Chlors mit Schwefel.

S^2Cl^2: Einfach-Chlorschwefel oder Schwefelmonochlorid,
SCl^2: Zweifach-Chlorschwefel oder Schwefeldichlorid,
SCl^4: Vierfach-Chlorschwefel oder Schwefeltetrachlorid.

Die Verbindungen des Chlors mit dem Schwefel entstehen durch directe Vereinigung der Elemente; je nach den dabei obwaltenden Bedingungen ist der Chlorgehalt derselben ein verschiedener.

Einfach-Chlorschwefel, Schwefelmonochlorid: S^2Cl^2, entsteht durch Ueberleiten von trocknem Chlor über erwärmten trocknen Schwefel. Durch Rectification des so erhaltenen Destillats wird es als eine gelbrothe, unangenehm riechende Flüssigkeit vom specif. Gew. 1,68 und dem Siedepunkte 138^0 erhalten. Derselbe findet, mit Schwefelkohlenstoff verdünnt, Anwendung zum Schwefeln (Vulcanisiren) des Kautschuks.

Zweifach-Chlorschwefel, Schwefeldichlorid: SCl^2. Nicht destillirbares rothes Oel, erhalten durch Einleiten von Chlor in Einfach-Chlorschwefel der auf 0^0 abgekühlt ist.

Vierfach-Chlorschwefel, Schwefeltetrachlorid: SCl^4. Sehr unbeständige, gelbbraune Flüssigkeit, erhalten durch Sättigung von Einfach-Chlorschwefel mit Chlor bei — 20 bis 22°.

Die Chlorverbindungen des Selens und Tellurs haben eine den Schwefelverbindungen entsprechende Zusammensetzung.

Von Verbindungen des Chlors mit Sauerstoff und Schwefel sind bekannt: Schwefligsäurechlorid oder Thionylchlorid: $SOCl^2$; Schwefelsäurechlorid oder Sulfurylchlorid: SO^2Cl^2; Schwefelsäureoxychlorid oder Sulfuryloxychlorid: $SO^2 \begin{cases} OH \\ Cl \end{cases}$; Schwefeloxytetrachlorid: $S^2O^3Cl^4$; Pyrosulfurylchlorid: $S^2O^5Cl^2$.

Brom, Br.

Atomgewicht 80, Moleculargewicht 160, einwerthig.

Das Brom — abgeleitet von βρῶμος: Gestank — wurde im Jahre 1826 von Balard in Montpellier in der Mutterlauge des Mittelländischen Meerwassers entdeckt. Es findet sich nirgends in der Natur im freien Zustande, sondern stets nur gebunden. So kommt es als Begleiter des Chlors in den Verbindungen des Natriums, Kaliums, Calciums und besonders des Magnesiums vor. In dieser Gestalt findet sich das Brom im Meerwasser und in den darin lebenden pflanzlichen und thierischen Organismen, ferner in Soolquellen und den daraus gewonnenen Mutterlaugen und Mutterlaugensalzen. Die Mutterlaugen z. B. von Kreuznach, Stassfurt, Schönebeck, Sligo, Tarentum, Natrona und anderen Orten Amerikas enthalten kleinere oder grössere Mengen von Bromverbindungen. Sehr selten kommt das Brom als Bromsilber in der Natur vor.

Darstellung. Das meiste Brom des continentalen Handels wird in Stassfurt aus den Mutterlaugen der Abraumsalze gewonnen; ein anderer, sehr beträchtlicher Theil wird in Amerika aus den Mutterlaugen der Salinen fabricirt; geringere Mengen liefern Frankreich und England. Die Bromgewinnung in Stassfurt geschieht in folgender Weise: Die durch wiederholtes Eindampfen und Krystallisiren möglichst von Chlorverbindungen befreiten Mutterlaugen der Chlorkaliumfabrikation, welche das Brom im Wesentlichen als Brommagnesium enthalten, werden in grossen, würfelförmigen, aus einem Stücke bestehenden Steingefässen von ca. 3 cbm Inhalt, welche mit einer schweren Steinplatte verschlossen sind, mit Schwefelsäure und Braunstein gemischt, und die Mischung durch eingeleitete Wasserdämpfe erhitzt. Das sich entwickelnde Brom entweicht durch ein in die Steinplatte eingefügtes Bleirohr zunächst in eine gut gekühlte Schlange von Steingut und tritt aus dieser durch einen Vorstoss aus Glas in grosse Woulff'sche Flaschen, in welchen sich das Brom und Bromwasser ansammelt, ein. Die hier nicht verdichteten Bromdämpfe werden auf Eisenabfälle oder in Kalilauge geleitet, um später auf Bromkalium verarbeitet zu werden. Im Anfange entwickelt sich reines Brom, in den letzten Stadien des Processes dann Chlorbrom und schliesslich reines Chlor. Die Operation wird unterbrochen, sobald sich die beginnende Entwicklung des Chlorbroms durch die hellere Färbung in dem Glasvorstosse anzeigt.

Das so gewonnene Brom, welches neben organischen Bromverbindungen stets wechselnde Mengen von Chlorbrom enthält, wird aus Glasretorten der

fractionirten Destillation unterworfen. Hierbei geht das Chlorbrom zuerst über, das Bromoform etc. bleibt im Rückstande. Die letzten Spuren von Chlor können nur durch Rectification über gepulvertes Bromkalium entfernt werden. Der bei der Darstellung des Broms sich vollziehende Process wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$MgBr^2$	$+ MnO^2$	$+ 2H^2SO^4$	$= MgSO^4$	$+ MnSO^4$	$+ 2Br$	$+ 2H^2O$
Brom-magnesium	Mangan-superoxyd	Schwefel-säure	Schwefel-saures Magnesium	Schwefel-saures Mangan	Brom	Wasser

Auch durch Destillation der bromhaltigen Mutterlaugen mit dichromsaurem Kalium und Salzsäure und Einleiten der Bromdämpfe in Vorlagen, die mit Eisendrehspähnen gefüllt sind, hat man Brom gewonnen:

$3MgBr^2$	$+ K^2Cr^2O^7$	$+ 14HCl$	$= 2KCl$	$+ 3MgCl^2$	$+ Cr^2Cl^6$
Brom-magnesium	Dichromsaures Kalium	Chlorwasser-stoff	Chlor-kalium	Chlor-magnesium	Chrom-chlorid

$+ 6Br$	$+ 7H^2O$
Brom	Wasser

Fe	$+ 2Br$	$= FeBr^2$
Eisen	Brom	Eisenbromür

Das so gebildete Eisenbromür wurde sodann entweder auf andere Brommetalle verarbeitet, oder zur Abscheidung des freien Broms nochmals mit dichromsaurem Kalium und Salzsäure destillirt.

Eigenschaften. Das Brom ist eine dunkel rothbraune, fast schwarze Flüssigkeit vom specif. Gew. 3,187 bei 0^0, 2,97 bis 2,99 bei 15^0 (Wasser = 1), 80 (H = 1), 5,542 (Luft = 1). Obschon dasselbe erst bei 63^0 siedet, so verwandelt es sich jedoch theilweise schon bei gewöhnlicher Temperatur in einen braunrothen, erstickend riechenden, die Athmungsorgane heftig angreifenden Dampf. Bei $-24{,}5^0$ erstarrt es zu einer krystallinischen, fast metallglänzenden Masse. In Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Aether löst es sich in jedem Verhältniss, in Wasser von 15^0 ist es in ungefähr 30 Theilen zu einer rothbraunen Flüssigkeit löslich. Die wässerige Lösung des Broms: Bromwasser, *Aqua bromata*, verhält sich ähnlich, wie das Chlorwasser, auch beim Abkühlen liefert es ein krystallinisches Hydrat, das Bromhydrat:

$$2Br + 10H^2O.$$

In seinen chemischen Eigenschaften hat das Brom grosse Aehnlichkeit mit dem Chlor, nur ist seine Affinität im Allgemeinen etwas schwächer, als die des Chlors, so dass es aus den Brommetallen durch Chlor ausgetrieben wird. Organische Farbstoffe werden durch Brom gebleicht, jedoch schwächer als durch Chlor. Mit Metallen verbindet es sich direct zu Brommetallen, welche als Bromüre oder Bromide bezeichnet werden.

Erkennung und Bestimmung. Freies Brom ist leicht an dem erstickenden Geruche, der braunrothen Farbe, sowie an den bleichenden Eigenschaften seines Dampfes zu erkennen. Kleine Mengen färben ebenso wie das freie Chlor Jodkaliumstärkepapier durch abgeschiedenes Jod blau:

KJ	+	Br	=	KBr	+	J
Jodkalium		Brom		Bromkalium		Jod

Feuchtes Stärkemehl wird durch freies Brom orangegelb gefärbt.

Die Erkennung des gebundenen Broms in der Bromwasserstoffsäure und den sich davon ableitenden Brommetallen beruht auf der Fällbarkeit derselben durch salpetersaures Silber in salpetersaurer Lösung. Das Brom scheidet sich dabei in Gestalt von gelblichweissem, käsigem Bromsilber: $AgBr$, welches unlöslich in Salpetersäure, schwer löslich in Ammoniak, leicht löslich in Cyankalium- und unterschwefligsaurer Natriumlösung ist, ab. Salpetersaures Quecksilberoxydul fällt gelblich weisses Quecksilberbromür: Hg^2Br^2, unlöslich in verdünnten Säuren, löslich in Chlor- und Bromwasser. Die in Wasser und Salpetersäure unlöslichen Brommetalle werden wie die unlöslichen Chlorverbindungen (s. S. 164) erkannt. Erwärmt man die Brommetalle mit concentrirter Salpetersäure oder mit Braunstein und Schwefelsäure, so entwickeln sich braunrothe Dämpfe von freiem Brom. Auch concentrirte Schwefelsäure allein liefert beim Erwärmen mit Brommetallen freies Brom, neben Bromwasserstoff und Schwefligsäureanhydrid:

KBr	+	H^2SO^4	=	$KHSO^4$	+	HBr
Bromkalium		Schwefelsäure		Saures schwefelsaures Kalium		Bromwasserstoff

$2HBr$	+	H^2SO^4	=	SO^2	+	$2Br$	+	$2H^2O$
Bromwasserstoff		Schwefelsäure		Schwefligsäureanhydrid		Brom		Wasser

Versetzt man die Lösung eines Brommetalles oder das in Wasser fein vertheilte Brommetall selbst, tropfenweise mit Chlorwasser, so nimmt die Mischung nach dem Umschütteln, je nach der Menge des durch das Chlor freigemachten Broms, eine gelbe bis gelbbraune Farbe an:

KBr	+	Cl	=	KCl	+	Br
Bromkalium		Chlor		Chlorkalium		Brom

Schüttelt man sodann die Flüssigkeit mit etwas Aether, Chloroform oder Schwefelkohlenstoff, so wird das Brom mit mehr oder minder braungelber Färbung von diesen Lösungsmitteln aufgenommen. Die braune Farbe des Aethers, Chloroforms oder Schwefelkohlenstoffs verschwindet wieder, sobald man dieselben mit etwas Kalilauge schüttelt, indem Bromkalium und bromsaures Kalium gebildet werden:

$6Br$	+	$6KHO$	=	$5KBr$	+	$KBrO^3$	+	$3H^2O$
		Kaliumhydrat		Bromkalium		Bromsaures Kalium		Wasser

Würde man diese Flüssigkeit dann wieder mit Braunstein und Schwefelsäure erwärmen, so würde wieder freies Brom abgeschieden werden.

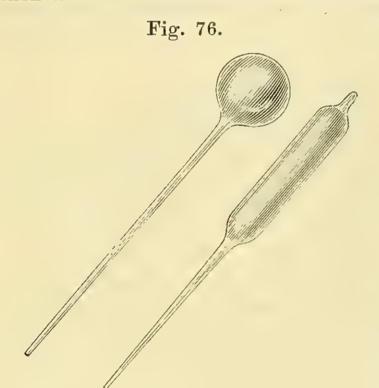
Soll Brom in kleinen Mengen, z. B. in Soolquellen, nachgewiesen werden, so muss man ein grösseres Quantum derselben eindampfen, den trocknen Rückstand mit Alkohol extrahiren, die alkoholische Lösung, welche die Brommetalle enthält, eindampfen und den Rückstand dann in vorstehender Weise auf Brom prüfen.

Die Gegenwart von Chlormetallen hindert die Erkennung der Brommetalle nicht, wohl aber leicht die der Jodmetalle. Um Brom neben Chlor und Jod

nachzuweisen bedient man sich daher des Verhaltens, welches das aus salpetersaurer Lösung durch salpetersaures Silber gefällte Chlor-, Brom- und Jodsilber gegen Ammoniak zeigt. Digerirt man das frisch gefällte, gut ausgewaschene Chlor-, Brom- und Jodsilber mit Ammoniaklösung, so wird nur das Brom- und Chlorsilber gelöst, wogegen das darin fast unlösliche gelbe Jodsilber zurückbleibt. Aus der abfiltrirten ammoniakalischen Lösung lässt sich dann durch Uebersättigen derselben mit Salpetersäure das Chlor- und Bromsilber wieder abscheiden und darin das Brom durch Schütteln mit Chloroform und wenig Chlorwasser, wie oben angegeben, erkennen. Auch durch Destillation mit Eisenchlorid, welches nur die Jodmetalle und nicht die Brommetalle zerlegt, oder durch Ausfällen der wässerigen Lösung mit Palladiumchlorür, wodurch alles Jod als Palladiumjodür abgeschieden wird, lässt sich das Jod vor der Prüfung auf Brom entfernen.

Die quantitative Bestimmung des freien Broms ist in einer ähnlichen Weise wie die des freien Chlors auszuführen, indem man das in einem Glaskügelchen (Fig. 76) abgewogene Brom in eine überschüssige Lösung von Jodkalium bringt, das Kügelchen zerdrückt und dann das ausgeschiedene Jod mit unterschwefligsaurer Natriumlösung titrirt. Je 1 ccm letzterer Lösung (s. S. 171) entspricht 0,008 Gramm Brom. Das Abwiegen des Broms ist in der Weise auszuführen, dass man das trockne, gewogene Glaskügelchen mit der Spitze in das Brom eintaucht, alsdann die Luft aus dem Kügelchen durch Erwärmen austreibt und so bei dem Abkühlen eine theilweise Füllung desselben mit Brom bewirkt. Die Spitze ist alsdann in der Flamme zuzuschmelzen und die Kugel von Neuem zu wägen.

Fig. 76.



Die quantitative Bestimmung des Broms in den Brommetallen geschieht in analoger Weise, wie die des Chlor in den Chlormetallen, indem es durch Fällung mit salpetersaurem Silber in salpetersaurer Lösung in Bromsilber, AgBr, übergeführt wird. Es gelten auch hier die bei der Bestimmung des Chlors erörterten Vorsichtsmaassregeln, nur ist das schliesslich zur Wägung zu bringende Bromsilber zuvor nicht mit Salzsäure und Salpetersäure, sondern naturgemäss mit Bromwasserstoffsäure und Salpetersäure oder mit Salpetersäure und etwas Bromwasser zu befeuchten und einzutrocknen. Die Berechnung geschieht nach dem Ansatze:

$$\underset{(188)}{AgBr} : \underset{(80)}{Br} = \text{Gefundene Menge } AgBr : x.$$

Soll Brom neben Chlor bestimmt werden, so pflegt dies indirect in folgender Weise zu geschehen: Man fällt mit salpetersaurer Silberlösung Chlor und Brom als Chlor- und Bromsilber, sammelt den Niederschlag auf einem gewogenen Filter, wäscht gut aus, trocknet bei 100^0 anfänglich im Trichter, schliesslich im Tiegel, und bestimmt so nach Abzug des Filtergewichts die Summe von $AgCl + AgBr$. Diese Operationen sind jedoch bei Abschluss der reducirenden Einwirkung des Lichtes, also möglichst im Dunkeln auszuführen. Die Herstellung eines gewogenen, d. h. eines bei 100^0 getrockneten, dem Gewichte nach

bekannten, Filters geschieht in der Weise, dass man ein Filter entsprechender Grösse zusammengefaltet in einen gewogenen Tiegel bringt, dasselbe zwei Stunden lang bei 100⁰ trocknet, es dann in dem Tiegel im Exsiccator erkalten lässt und schliesslich Filter und Tiegel wägt. Hierauf wird Tiegel und Filter nochmals bei 100⁰ einige Zeit getrocknet, nach dem Erkalten abermals gewogen und dies so lange fortgesetzt, bis das Gewicht ein constantes geworden ist. Das Trocknen des auf einem derartigen Filter gesammelten Niederschlags geschieht zunächst im Trichter, dann ebenfalls in einem gewogenen Tiegel bei 100⁰ bis zum constanten Gewichte.

Hat man so die Summe von AgCl + AgBr ermittelt, so bringt man einen beliebigen, jedoch genau gewogenen Theil des Niederschlags von dem Filter in einen gewogenen Porcellantiegel, vertauscht den Deckel desselben mit einem durchlöcherten Porcellandeckel, erhitzt das Gemisch $1/2$ Stunde lang in einem trocknen Chlorstrome, welchen man durch ein spitz zugehendes Glas- oder Porcellanrohr bis nahe auf die Oberfläche des Niederschlags leitet, zum Schmelzen (dunkelste Rothgluth) und wägt, nachdem der Tiegel erkaltet und das darin befindliche Chlor durch Luft ersetzt ist. Diese Operation ist alsdann noch einmal 10 Minuten lang zu wiederholen, um zu sehen, ob noch eine Gewichtsveränderung stattfindet. Sollte dies der Fall sein, so muss die Operation ein drittes Mal wiederholt werden. Der Rückstand besteht aus reinem Chlorsilber.

Die Berechnung der so erzielten Daten geschieht in nachstehender Weise: Angenommen die Summe von AgCl und AgBr habe 1,5 Gramm, der Gewichtsverlust, nach dem Erhitzen von 1,0 Gramm dieses Gemisches im Chlorstrome, habe 0,08 Gramm betragen. Da letztere Gewichtsabnahme nichts anderes ist als die Differenz zwischen der zuerst vorhanden gewesenen Menge von Bromsilber und dem daraus erzeugten Chlorsilber, so muss sich jene Menge berechnen lassen, indem man ansetzt: Differenz zwischen dem Atomgewicht des Bromsilbers (AgBr = 188) und dem des Chlorsilbers (AgCl = 143,5): 188 — 143,5 = 44,5, zu dem Atomgewicht des Bromsilbers, wie jene Gewichtsabnahme zu x; also:

$$44{,}5 : 188 = 0{,}08 : x$$

$$x = 0{,}338.$$

In 1 Gramm jenes Gemenges von AgCl und AgBr sind also enthalten 0,338 Gramm AgBr und 1 — 0,338 = 0,662 Gramm AgCl, in der Gesammtmenge von 1,5 Gramm AgCl + AgBr mithin 0,507 Gramm AgBr und 0,993 Gramm AgCl.

Diese Methode giebt jedoch nur genaue Resultate, wenn die Menge des Broms nicht zu gering ist. Ist letzteres der Fall, wie z. B. bei der Untersuchung von Salzsoolen, so ist es zunächst nöthig, das Brom möglichst zu concentriren. Dies geschieht, indem man ein grösseres, abgemessenes oder abgewogenes Quantum der betreffenden Flüssigkeit zunächst mit kohlensaurer Natriumlösung schwach alkalisch macht, die filtrirte Flüssigkeit zur Trockne eindampft, den Rückstand mit Alkohol von 90 Proc. digerirt, den alkoholischen Auszug verdunstet und den so verbleibenden Rückstand dann erst mit salpetersaurem Silber fällt.

Prüfung. Die Reinheit des käuflichen Broms ergiebt sich durch folgendes Verhalten:

1) Flüchtigkeit. Einige Tropfen Brom auf einem Uhrglase oder Porcellanschälchen freiwillig verdunstet, hinterlassen keinen Rückstand.

2) Bromoform, Bromkohlenstoff. Einige Tropfen in überschüssigen Salmiakgeist oder in Kali- oder Natronlauge eingetragen, müssen sich vollkommen

klar lösen. Organische Bromverbindungen scheiden sich allmälig in schweren öligen Tropfen ab:

$3Br$	+	$4(NH^4)HO$	=	$3(NH^4)Br$	+	N	+	$4H^2O$
Brom		Ammonium-hydroxyd		Brom-ammonium		Stickstoff		Wasser

3) Jod. Die vorstehend bereitete Lösung in Ammoniak etc. ist mit verdünnter Schwefelsäure schwach anzusäuern und weiter folgendermaassen zu prüfen:

a) mit Wasser verdünnt, gebe sie nach Zufügung von etwas Stärkekleister und einem Tropfen salpetrigsaurer Kaliumlösung keine Blaufärbung;

b) mit einem Tropfen rauchender Salpetersäure versetzt und mit etwas Chloroform oder Schwefelkohlenstoff geschüttelt, mache sich keine violettrothe Färbung derselben bemerkbar;

c) in einem Reagenzglase mit 1 bis 2 ccm Eisenchloridlösung gemischt und etwas Chloroform oder Schwefelkohlenstoff geschüttelt, dürfen nach dem Absetzen diese Lösungsmittel nicht violettroth gefärbt erscheinen.

4) Chlor (Chlorbrom). Soll das Brom auf Chlor geprüft werden, so trägt man 1 bis 2 Gramm in überschüssigen Salmiakgeist ein, verdampft zur Trockne und unterwirft den Rückstand der Destillation mit dichromsaurem Kalium und Schwefelsäure (s. Kalium bromatum).

Wasserstoffverbindungen des Broms.

Das Brom liefert ebenso wie das Chlor nur eine Wasserstoffverbindung, den Bromwasserstoff: HBr.

Bromwasserstoff: HBr.

(**Br** : 98,77; **H** : 1,23.)

Diese Verbindung entsteht nicht, wenn ein Gemisch aus Brom und Wasserstoff dem Sonnenlichte ausgesetzt wird, es findet aber eine directe Vereinigung gleicher Volumina der beiden Gase bei höherer Temperatur und namentlich leicht bei Gegenwart von fein vertheiltem Platin statt. Aus Bromnatrium oder einem anderen Brommetall kann der Bromwasserstoff durch Einwirkung von Schwefelsäure nicht dargestellt werden, indem ein Theil des gebildeten Bromwasserstoffs sich mit der Schwefelsäure unter Bildung von Brom, Schwefligsäureanhydrid und Wasser zersetzt (s. S. 191). Am geeignetsten wird der Bromwasserstoff bereitet durch Zerlegung von Bromphosphor mit Wasser.

Darstellung. Zu diesem Zwecke bringt man in einen Kolben ein Gemisch aus 1 Thl. amorphem Phosphor und 2 Thln. Wasser und lässt hierauf 10 Thle. Brom, welche sich in einem kleinen Scheidetrichter befinden (Fig. 77) allmälig zutropfen. Anfangs verursacht jeder hineinfallende Tropfen eine von Lichterscheinung begleitete schwache Verpuffung. Sobald jedoch erst eine grössere Menge Bromwasserstoff erzeugt ist, findet eine ruhige Entwicklung dieses Gases statt, welches man zunächst, um es von freiem Brom zu befreien, durch ein U-förmiges, mit Glasscherben und feuchtem amorphem oder

gewöhnlichem Phosphor gefülltes Rohr leitet. Ist alles Brom eingetragen, so befördert man die Entwicklung durch gelindes Erwärmen:

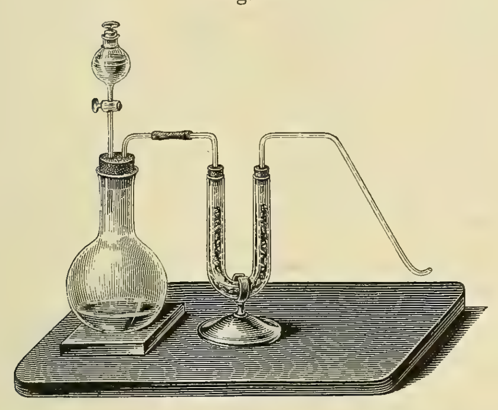
$$P + 3Br = PBr^3$$

Phosphor, Brom, Phosphorbromür

$$PBr^3 + 3H^2O = 3HBr + H^3PO^3$$

Phosphorbromür, Wasser, Bromwasserstoff, Phosphorige Säure

Fig. 77.



Eine wässerige Lösung von Bromwasserstoff wird erhalten durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Bromwasser:

$$H^2S + 2Br = 2HBr + S.$$

Eigenschaften. Der Bromwasserstoff ist ein farbloses, dem Chlorwasserstoff sehr ähnliches Gas vom specif. Gewichte 2,8 (Luft = 1), 40,5 (H = 1). Durch starken Druck und niedere Temperatur (— 73⁰) verdichtet er sich zunächst zu einer farblosen Flüssigkeit, welche schliesslich krystallinisch erstarrt. In Wasser ist der Bromwasserstoff leicht löslich zu einer stark sauren Flüssigkeit, welche gewöhnlich Bromwasserstoffsäure (*acidum hydrobromicum*, *acidum hydrobromatum*) genannt wird. Unterwirft man wässerige Bromwasserstoffsäure der Destillation, so geht ähnlich wie bei der Chlorwasserstoffsäure, je nach der Concentration erst Wasser oder Bromwasserstoffgas über, bis eine bei 125 bis 126⁰ constant siedende, circa 48 Proc. HBr enthaltende Säure vom specif. Gewichte 1,49 bei 14⁰ gebildet ist.

Mit Luft in Berührung, bräunt sich die wässerige Säure in Folge theilweiser Oxydation und dadurch bedingter Abscheidung von Brom:

$$2HBr + O = H^2O + 2Br.$$

Gehalt der wässerigen Bromwasserstoffsäure an HBr, nach H. Topsoe.

Temperatur	Specif. Gew.	Proc. HBr.	Temperatur	Specif. Gew.	Proc. HBr
14^0	1,490	48,17	13^0	1,253	29,68
14^0	1,485	47,87	13^0	1,232	27,62
13^0	1,460	46,09	13^0	1,200	24,35
14^0	1,451	45,45	14^0	1,164	20,65
13^0	1,438	44,62	14^0	1,131	16,92
13^0	1,431	43,99	14^0	1,118	15,37
13^0	1,419	43,12	14^0	1,097	12,96
13^0	1,368	39,13	14^0	1,089	11,94
13^0	1,349	37,86	14^0	1,075	10,19
13^0	1,335	36,67	14^0	1,055	7,67
13^0	1,302	33,84			

Sauerstoff-Wasserstoffverbindungen des Broms.

Sauerstoffverbindungen des Broms, entsprechend den Oxyden des Chlors, sind bis jetzt nicht bekannt. Von Sauerstoff-Wasserstoffverbindungen sind folgende dargestellt:

$HBrO$: Unterbromige Säure,
$HBrO^3$: Bromsäure,
$HBrO^4$: Ueberbromsäure.

Dieselben haben in ihren Eigenschaften grosse Aehnlichkeit mit den entsprechenden Verbindungen des Chlors.

Bromsäure: $HBrO^3$. Nur in wässeriger, der Chlorsäure analog zu bereitender Lösung bekannt.

Ueberbromsäure: $HBrO^4$. Die Lösung dieser Säure soll durch Einwirkung von Brom auf verdünnte Ueberchlorsäurelösung, indem das Chlor durch Brom ausgetrieben wird, erhalten werden (?).

Unterbromige Säure: $HBrO$. Die wässerige Lösung wird erhalten durch Schütteln von Bromwasser mit Quecksilberoxyd:

HgO	+	$4Br$	+	H^2O	=	$2HBrO$	+	$HgBr^2$
Quecksilberoxyd		Brom		Wasser		Unterbromige Säure		Quecksilberbromid

Jod, J.

Atomgewicht 127, Moleculargewicht 254, einwerthig.

Geschichtliches. Das Jod wurde im Jahre 1811 von Courtois in Paris, in der Mutterlauge einer aus der Asche von Seepflanzen be-

reiteten Soda entdeckt, darauf von Davy und Gay-Lussac näher untersucht und von letzterem wegen der Farbe seines Dampfes als Jod bezeichnet, abgeleitet von *ἰωειδής*: veilchenblau.

Vorkommen. Das Jod findet sich in kleiner Menge sehr verbreitet in der Natur, jedoch ebenso wenig wie das Chlor und Brom, welche es fast immer begleiten, im freien Zustande, sondern nur an Metall gebunden. So in vielen Soolquellen und besonders im Meerwasser, aus welchem es in alle darin lebenden Pflanzen und Thiere und die davon abstammenden Producte gelangt. — Carrageenmoos, Wurmmoos, Badeschwamm, Leberthran etc. — Jod findet sich ferner im Chilisalpeter, im Steinsalz, in den Steinkohlen, in manchen Phosphoriten und Dolomiten, sowie als Mineral in Verbindung mit Blei, Silber und Zink.

Darstellung. Die Hauptmasse des im Handel befindlichen Jods wird aus der Asche der Seepflanzen bereitet, unter denen *Fucus palmatus*, *F. vesiculosus*, *F. crispus*, *F. nodosus*, *F. serratus*, ferner *Laminaria digitata* und *saccharina* die wichtigsten sind. Die Asche derselben, welche in Schottland Kelp, in der Normandie Varec genannt wird, enthält 0,1 bis 0,3 Proc. Jod. Während man früher die Seepflanzen rasch einäscherte und so eine mehr oder minder feste, zusammengeschmolzene Masse erzielte, zieht man es jetzt vor, die Pflanzen nur zu verkohlen. Der Rückstand, welcher neben viel kohlensaurem Natrium noch hauptsächlich schwefelsaure und unterschwefligsaure Salze, Chlor-, Brom-, Jod- und Schwefelverbindungen des Kaliums und Natriums enthält, wird mit Wasser ausgezogen und die gewonnene Lauge durch wiederholtes Eindampfen und Erkaltenlassen möglichst von den schwerer löslichen, krystallisirbaren Salzen befreit, während die leicht löslichen Brom- und Jodverbindungen in den Mutterlaugen bleiben. Letztere werden sodann behufs Zerlegung der noch vorhandenen kohlensauren- und Schwefelverbindungen mit Schwefelsäure neutralisirt, das gebildete schwefelsaure Natrium möglichst durch Auskrystallisiren entfernt und die rückständige Lauge mit Braunstein und Schwefelsäure destillirt. Die Destillation geschieht meist in eisernen, halbkugelförmigen, mit Bleideckel zu verschliessenden Kesseln, aus denen die bei gelinder Erwärmung sich entwickelnden Joddämpfe in eine Reihe kegelförmiger Glas- oder Steingutgefässe geleitet werden, in denen sie sich dann als feste Masse verdichten:

$2NaJ$	+	MnO^2	+	$3H^2SO^4$	=	$2NaHSO^4$	+	$MnSO^4$	+	$2J$	+	$2H^2O$
Jodnatrium		Mangansuperoxyd		Schwefelsäure		Saures schwefelsaures Natrium		Schwefelsaures Mangan		Jod		Wasser

Auch durch vorsichtiges Einleiten von Chlor in die Jodlauge lässt sich das Jod in Gestalt eines schwarzen, pulverigen Niederschlages erhalten:

NaJ	+	Cl	=	$NaCl$	+	J
Jodnatrium		Chlor		Chlornatrium		Jod

Ein Ueberschuss von Chlor ist jedoch wegen der Bildung von Chlorjod zu vermeiden. Auch aus den Mutterlaugen des Chilisalpeters, welche das Jod in Gestalt von jodsaurem Natrium enthalten, stellt man dasselbe dar. Zu diesem Behufe scheidet man das Jod zunächst mittelst Kupfervitriol und Eisenvitriol als Kupferjodür: Cu^2J^2, ab (s. S. 199), und zerlegt letzteres alsdann durch Glühen mit Braunstein oder durch Destillation mit Braunstein und Schwefelsäure.

Ein anderes Verfahren, welches sich namentlich auch zur Darstellung von Jod aus Jodrückständen eignet, besteht darin, dass die Jodlauge mit über-

schüssiger Eisenchloridlösung destillirt wird, wodurch alles Jod, nicht aber das Brom, abgeschieden wird und sich in der Vorlage verdichtet:

$2\,NaJ$	+	Fe^2Cl^6	=	$2\,FeCl^2$	+	$2\,NaCl$	+	$2\,J$
Jodnatrium		Eisenchlorid		Eisenchlorür		Chlornatrium		Jod

Sollten die auf Jod in vorstehender Weise zu verarbeitenden Jodrückstände neben Jodmetall jodsaures Salz enthalten, so ist die Masse behufs Ueberführung des letzteren in Jodmetall zuvor zu glühen, oder mit schwefliger Säurelösung zu digeriren.

Auch durch Erwärmen der jodhaltigen Laugen mit Schwefelsäure und Salpetersäure oder mit starker Salpetersäure allein, lässt sich das Jod abscheiden.

Das auf die eine oder die andere Weise gewonnene Rohjod wird, nachdem es möglichst von Wasser befreit worden ist, durch nochmalige Sublimation aus Steinzeug gereinigt.

Chemisch rein erhält man das Jod, wenn man dasselbe in einer grösseren Porcellanschale, die mit einer Glasplatte bedeckt ist, durch langsames Erhitzen einer nochmaligen Sublimation unterwirft, und die so erhaltenen wohl ausgebildeten Krystalle alsdann einige Zeit über geglühtem Aetzbaryt aufbewahrt, um die letzten Spuren von Wasser und Jodwasserstoff hinwegzunehmen.

Eigenschaften. Das Jod ist ein fester, schwarzgrauer, metallglänzender Körper, welcher in rhombischen Krystallen, meistens in der Form von Tafeln und Blättern krystallisirt. Das specif. Gew. beträgt 4,948 (Wasser = 1), 127 (H = 1), 8,795 (Luft = 1). Es schmilzt bei 114°, siedet über 200° und bildet einen intensiv violetten, bei höherer Temperatur blauen Dampf. Schon bei gewöhnlicher Temperatur verflüchtigt sich das Jod unter Verbreitung eines eigenthümlichen, unangenehmen Geruches. In Wasser löst es sich nur wenig zu einer bräunlich gelben Flüssigkeit — Jodwasser, *aqua jodata* — (bei 10° bis 12° lösen 5524 Thle. Wasser 1 Thl. Jod); reichlicher wird es von Wasser, welches Jodkalium oder Jodwasserstoff enthält, aufgenommen. In starkem Alkohol löst sich das Jod im Verhältniss von 1 : 10 zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, welche als Jodtinctur im Gebrauche ist. In reichlicher Menge wird es ferner aufgenommen von Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, von letzteren Lösungsmitteln mit charakteristischer violetter Farbe. Schüttelt man daher eine wässerige, freies Jod enthaltende Flüssigkeit mit Schwefelkohlenstoff oder Chloroform, so wird derselben das Jod entzogen und diese Lösungsmittel nehmen eine mehr oder minder tief violette Färbung an. Besonders charakteristisch ist ferner das Verhalten des Jods gegen Stärkemehl, welches schon durch Spuren freien Jods eine intensive blaue Farbe (Jodstärke) annimmt. In seinem chemischen Verhalten zeigt das Jod grosse Aehnlichkeit mit dem Chlor und Brom; es besitzt jedoch eine schwächere Affinität, und wird es daher aus seinen Verbindungen mit Wasserstoff und Metallen durch Chlor und Brom ausgetrieben. Umgekehrt gestaltet sich jedoch das Verhältniss bei den Sauerstoffverbindungen, indem hier Chlor und Brom durch Jod abgeschieden werden. Die Verbindungen des Jods mit den Metallen werden je nach der Menge des darin gebundenen Jods als Jodüre oder Jodide

bezeichnet. Ihre Darstellung geschieht in einer den Chlorverbindungen entsprechenden Weise.

Erkennung und Bestimmung. Freies Jod ist mit Leichtigkeit an der violetten Farbe seines Dampfes, der Blaufärbung des Stärkekleisters, oder des damit bestrichenen Papiers, sowie an der Violett- Rothfärbung, welche Schwefelkohlenstoff oder Chloroform erleiden, wenn sie mit Flüssigkeiten, die freies Jod enthalten, geschüttelt werden, zu erkennen. Bezüglich der quantitativen Bestimmung siehe Prüfung des Jods.

Zur Erkennung des Jods im gebundenen Zustande, der Jodwasserstoffsäure und den sich davon ableitenden löslichen Jodmetallen, dient zunächst das Verhalten gegen salpetersaures Silber, welches in salpetersaurer Lösung gelbes, in Salpetersäure und Ammoniak unlösliches, in Cyankalium- und unterschwefligsaurer Natriumlösung lösliches, käsiges Jodsilber: AgJ, fällt. Salpetersaures Quecksilberoxydul fällt grünlich gelbes Quecksilberjodür: Hg^2J^2 — unlöslich in verdünnter Salpetersäure, löslich in überschüssiger Jodkaliumlösung; Quecksilberoxydsalze fällen dagegen rothes Quecksilberjodid: HgJ^2 — unlöslich in Salpetersäure, löslich in Jodkaliumlösung. Palladiumchlorür und salpetersaures Palladiumoxydul scheiden braunschwarzes, in verdünnten Säuren unlösliches, in Ammoniak lösliches Palladiumjodür: PdJ^2, ab. Eine mit wässeriger schwefliger Säure versetzte Lösung von schwefelsaurem Kupfer, oder ein Gemisch aus schwefelsaurer Eisenoxydul- und schwefelsaurer Kupferlösung fällen bräunlich weisses Kupferjodür, Cu^2J^2, welches in verdünnten Säuren unlöslich ist:

$2CuSO^4$	+	$2KJ$	+	SO^2	+	$2H^2O$	=	Cu^2J^2	+	$2KHSO^4$	+	H^2SO^4
Schwefelsaures Kupfer		Jodkalium		Schwefligsäureanhydrid		Wasser		Kupferjodür		Saures schwefelsaures Kalium		Schwefelsäure

$2CuSO^4$	+	$2FeSO^4$	+	$2KJ$	=	Cu^2J^2	+	K^2SO^4	+	$Fe^2(SO^4)^3$
Schwefelsaures Kupfer		Schwefelsaures Eisenoxydul		Jodkalium		Kupferjodür		Schwefelsaures Kalium		Schwefelsaures Eisenoxyd

Ein weiterer Nachweis von Jodmetallen basirt auf der leichten Abscheidung von freiem Jod und Erkennung desselben durch oben angegebene Reactionen. Eine derartige Abscheidung bewirken Chlor, Brom — gasförmig und in Wasser gelöst —, Eisenchlorid, concentrirte Salpetersäure, namentlich wenn sie salpetrige Säure oder Untersalpetersäure enthält (rauchende Salpetersäure), Braunstein und Schwefelsäure, dichromsaures Kalium und Schwefelsäure, auch concentrirte Schwefelsäure allein. Fügt man daher zu einer neutralen oder schwach sauren Flüssigkeit, welche gelöstes Jodmetall enthält, mit einem Glasstabe einen Tropfen rauchende Salpetersäure oder etwas verdünnte Schwefelsäure und einen Tropfen salpetrigsaure Kaliumlösung, und alsdann einige Tropfen verdünnten Stärkekleister, so tritt sofort eine mehr oder minder intensive Blaufärbung ein. Würde man an Stelle des Stärkekleisters etwas Schwefelkohlenstoff oder Chloroform zufügen und damit schütteln, so setzen sich diese Lösungsmittel mehr oder minder rothviolett gefärbt zu Boden. Wollte man sich zur Abscheidung von Jod des Chlors oder des Chlorwassers bedienen, so hat man einen Ueberschuss davon sorgfältig zu vermeiden, indem anderenfalls durch die Bildung von Chlorjod jene charakteristischen Reactionen vernichtet werden. Die in Wasser und Säuren unlöslichen Jodide lassen sich leicht durch Schmelzen mit kohlensaurem Natrium in lösliches Natriumjodid überführen, dessen Lösung dann nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefel-

säure leicht in vorstehender Weise erkannt wird. Häufig genügt es schon, die unlöslichen Jodide mit Braunstein oder dichromsaurem Kalium innig zu mischen, und zu dem Gemische in einem verschliessbaren Gefässe, concentrirte Schwefelsäure zuzusetzen. Klemmt man alsdann ein mit Stärkekleister bestrichenes Papier zwischen Hals und Stöpsel ein und überlässt das Ganze einige Stunden der Ruhe, so macht sich selbst bei sehr geringem Jodgehalte eine Blaufärbung des Papieres bemerkbar. Handelt es sich um den Nachweis sehr kleiner Mengen von Jod, wie z. B. in den Soolen, Mutterlaugen, oder im Harn, so wird man ein grösseres Quantum zur Trockne eindampfen, den Rückstand mit Alkohol digeriren und dann den Rückstand der verdampften alkoholischen Lösung zur Prüfung verwenden (Stärkereaction). Bei Harn empfiehlt es sich bisweilen, den Rückstand des verdampften alkoholischen Auszuges mit etwas Kalihydrat oder kohlensaurem Kalium zu versetzen und zur Zerstörung der organischen Substanz schwach zu glühen.

Die quantitative Bestimmung des Jods in seinen Verbindungen mit Wasserstoff und mit Metallen kann in ähnlicher Weise wie die des Chlors und Broms mit salpetersaurem Silber in salpetersaurer Lösung als Jodsilber: AgJ, geschehen. Bei der Fällung ist jedoch erst salpetersaures Silber und dann Salpetersäure zuzufügen, weil anderenfalls leicht freies Jod abgeschieden werden kann. Bei dem Schmelzen des zuvor mit Salpetersäure und Jodwasserstoffsäure oder etwas Jodwasser befeuchteten Jodsilbers, ebenso wie bei dem Verbrennen des Filters ist die Temperatur nicht zu hoch zu steigern, da bei sehr starker Hitze sich etwas Jodsilber verflüchtigt. Die Berechnung geschieht nach dem Ansatze:

$$\underset{(235)}{AgJ} : \underset{(127)}{J} = \text{gefundene Menge } AgJ : x$$

Die Bestimmung des Jods in den unlöslichen Jodmetallen geschieht im Allgemeinen in ähnlicher Weise wie die des Chlors in den unlöslichen Chlorverbindungen. Nur die Jodverbindungen des Quecksilbers sind ihrer schwierigen Zersetzbarkeit wegen auf eine etwas andere Weise zu behandeln. Die Reduction derselben geschieht am besten durch metallisches Zink, indem man die Verbindungen mit Wasser übergiesst und etwas Zink hineinbringt. Nach einiger Zeit ist die Reduction in der Kälte beendet, und kann das gebildete Jodzink abfiltrirt und mit salpetersaurem Silber bestimmt werden.

Bestimmung von Jod neben Chlor. Ist Chlor neben Jod zu bestimmen, so wird man in einer Probe Chlor und Jod als AgCl + AgJ durch Fällen mit salpetersaurem Silber unter Zusatz von Salpetersäure bestimmen, dasselbe auf einem gewogenen Filter bei Abschluss des Lichtes sammeln und bei 100^0 getrocknet wägen (s. S. 193). Ein genau gewogener Theil dieses AgCl + AgJ Niederschlages wird sodann durch Erhitzen in einem trocknen Chlorstrome, entsprechend der Bestimmung von Chlor neben Brom (s. S. 193) in Chlorsilber übergeführt und aus dem Gewichtsverluste die Menge des Jodsilbers berechnet. Angenommen man habe 1 g AgJ + AgCl erhalten, davon angewendet 0,8 g und diese haben durch die Behandlung mit Chlor 0,1 g an Gewicht verloren, so ist anzusetzen:

$$\underset{235}{AgJ} - \underset{143,5}{AgCl} : \underset{235}{AgJ} = 0,1 : x, \text{ oder}$$

$$91,5 : 235 = 0,1 : x$$
$$x = 0,2568$$

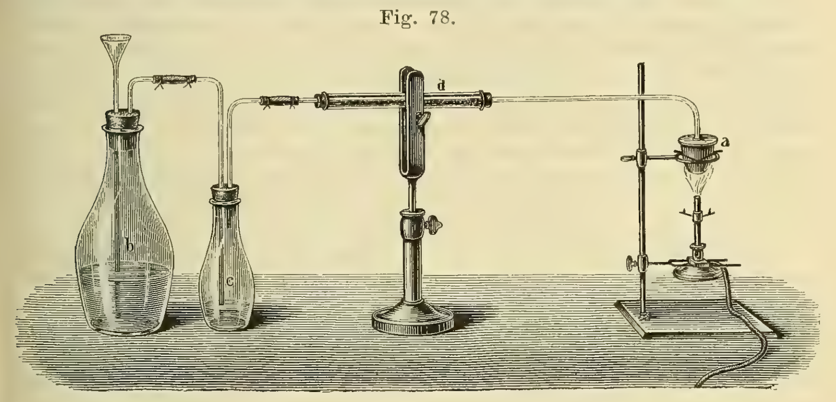
Die angewendeten 0,8 g AgJ + AgCl enthalten somit 0,2568 AgJ, die Gesammtmenge von 1 g also 0,321 AgJ:

$$0{,}8 : 0{,}2568 = 1 : x \quad ; \quad x = 0{,}321$$

1 g des gefundenen $AgJ + AgCl$ enthält also 0,321 AgJ und 0,679 $AgCl$.

Ist der Jodgehalt einer Verbindung nur gering gegen den Gehalt an Chlor, so bestimmt man besser aus einer Probe die Summe von Chlor und Jod als $AgCl + AgJ$ und führt aus einer zweiten Probe eine besondere Jodbestimmung mit Palladiumchlorür oder besser salpetersaurem Palladium aus. Die neutrale oder schwach saure Lösung wird zu diesem Behufe mit einer genügenden Menge Palladiumlösung versetzt, und die Mischung 24 Stunden der Ruhe überlassen. Der schwarze Niederschlag von Palladiumjodür wird alsdann, nachdem er sich vollkommen klar abgesetzt, was bei salpetersaurer Palladiumlösung schnell, bei Palladiumchlorür langsam geschieht, auf einem gewogenen Filter (s. S. 193) gesammelt, mit heissem Wasser ausgewaschen, bei 100^0 ge-

Fig. 78.



trocknet und gewogen. Genauer sind die Resultate noch, wenn man das Palladiumjodür durch Glühen in einem trocknen Wasserstoffstrome (Fig. 78)[1]) in metallisches Palladium überführt. Selbstredend fällt dann das gewogene Filter weg. Angenommen, aus 2 g Substanz sei an $AgJ + AgCl$ 1 g, aus 1,5 g derselben Substanz an Palladiumjodür: PdJ^2, 0,2 g; an Palladium: Pd, 0,05912 g gefunden, so ist zunächst das PdJ^2, resp. Pd auf AgJ zu berechnen:

$$\underset{360{,}6}{PdJ^2} : \underset{470}{2\,AgJ} = 0{,}2 : x \quad ; \quad x = 0{,}2607$$

$$\underset{106{,}6}{Pd} : \underset{470}{2\,AgJ} = 0{,}05912 : x \quad ; \quad x = 0{,}2607.$$

Die unter Anwendung von 1,5 g Substanz gefundene Menge PdJ^2, rep. Pd entspricht somit 0,2607 g AgJ, es müssen also in jenen 2 g Substanz, welche zur Bestimmung von $AgJ + AgCl$ verwendet waren, enthalten sein 0,3476 AgJ und mithin $1 - 0{,}3476 = 0{,}6524$ $AgCl$

$$1{,}5 : 0{,}2607 = 2 : x \quad ; \quad x = 0{,}3476.$$

Bestimmung von Brom neben Jod. Soll Brom neben Jod bestimmt werden, so sind beide zunächst aus einer Probe durch Fällung mit salpetersaurem Silber und Wägung auf einem gewogenen Filter (s. S. 193) als AgJ

[1]) Das in *b* aus Zink und verdünnter Schwefelsäure entwickelte Wasserstoffgas wird durch concentrirte Schwefelsäure, welche sich in *c*, und Chlorcalcium, welches sich in *d* befindet, getrocknet und hierauf in dem Tiegel *a*, in dem sich das Palladiumjodür und die Filterasche befindet, geleitet.

$+$ AgBr zu bestimmen. Aus einer zweiten Probe wird dann das Jod durch Palladiumchlorür gefällt und als PdJ^2 oder Pd gewogen. Die Berechnung geschieht in analoger Weise wie oben erörtert.

Bestimmung von Chlor neben Brom und Jod. Zu diesem Behufe sind zwei gleiche Volumen der zu untersuchenden Lösung oder auch zwei verschiedene Mengen der betreffenden Substanz in folgender Weise zu bestimmen:

1) Aus einer Probe wird das Chlor, Brom, Jod durch Fällung mit salpetersaurem Silber und Wägung auf einem gewogenen Filter (s. S. 193) als AgCl $+$ AgBr $+$ AgJ bestimmt.

2) Aus einer zweiten Probe wird durch salpetersaures Palladiumoxydul das Jod gefällt und als PdJ^2 oder Pd gewogen. Im Filtrat von dem Palladiumjodür entfernt man das überschüssige Palladium durch Schwefelwasserstoff als Schwefelpalladium, verjagt den Schwefelwasserstoff durch Hindurchleiten von Kohlensäure und schliesslichen Zusatz einiger Tropfen schwefelsaurer Kupferlösung. In der nun zu filtrirenden Flüssigkeit ist dann das Chlor und Brom durch salpetersaures Silber als AgCl $+$ AgBr zu bestimmen, und nachdem es auf einem gewogenen Filter gewogen ist, selbiges durch Erhitzen im Chlorstrome (s. S. 193) in Chlorsilber zu verwandeln, um so aus dem Gewichtsverluste das AgBr und weiter auch das AgCl zu berechnen.

Diese Fällung des Jods mit salpetersaurer Palladiumlösung ist nur anwendbar bei grossen Mengen von Chlor neben kleinen Mengen von Brom und Jod — wohl in praxi der gewöhnliche Fall —.

Sollte der umgekehrte Fall, also viel Brom und Jod neben wenig Chlor, eintreten, so ist die Fällung des Jods mit einem möglichst geringen Ueberschusse von Palladiumchlorür zu bewirken, das Filtrat dann nach Entfernung des Palladiums mit salpetersaurer Silberlösung zu fällen und in dem erhaltenen Niederschlage nur das Bromsilber durch Erhitzen desselben im Chlorstrome aus der dadurch entstehenden Gewichtsdifferenz zu berechnen. Kennt man so AgCl $+$ AgBr $+$ AgJ, ferner das Jod als PdJ^2 oder Pd, was sich leicht, wie oben erörtert, auf AgJ berechnen lässt, ferner den Gehalt an AgBr, so ergiebt sich AgCl aus der Differenz.

Angenommen, 1,0 g Substanz habe 0,7071 g AgCl $+$ AgBr $+$ AgJ ergeben, ferner haben 1,5 g derselben Substanz 0,2 PdJ^2 oder 0,05912 Pd, das Filtrat davon 0,8 AgCl $+$ AgBr geliefert und davon haben 0,7 g im Chlorstrome 0,05 an Gewicht verloren, so ist die Berechnung folgende:

$$\underset{360,6}{PdJ^2} : \underset{470}{2\,AgJ} = 0,2 : x$$
$$x = 0,2607.$$

1,5 g Substanz geben somit 0,2607 g AgJ, 1 g Substanz also 0,1738 AgJ:

$$1,5 : 0,2607 = 1 : x$$
$$x = 0,1738\ (AgJ).$$

Angenommen, von dem in dem Filtrate gefundenen 0,8 g AgBr $+$ AgCl seien 0,7 g mit Chlor behandelt und diese haben 0,05 an Gewicht verloren, so ergiebt sich die entsprechende Menge AgBr:

$$\underset{(44,5)}{188 - 143,5} : 188 = 0,05 : x$$
$$x = 0,211\ (AgBr).$$

0,7 g AgBr $+$ AgCl enthalten also 0,211 g AgBr; 0,8 g, entsprechend 1,5 g der zu prüfenden Substanz, enthalten also 0,2411 AgBr und 0,8 — 0,2411 $=$ 0,5589 AgCl:

$$0,7 : 0,211 = 0,8 : x$$
$$x = 0,2411\ (AgBr).$$

Die so ermittelten Mengen von AgCl und AgBr sind nun noch auf die Menge Substanz umzurechnen, welche zur Bestimmung von AgCl + AgBr + AgJ verwendet war, in diesem Beispiel also auf 1,0 g:

a) $$1{,}5 : 0{,}2411 = 1 : x$$
$$x = 0{,}1607 \text{ (AgBr)};$$

b) $$1{,}5 : 0{,}5589 = 1 : x$$
$$x = 0{,}3726 \text{ (AgCl)}.$$

1 g der zu untersuchenden Substanz hat also ergeben 0,1738 g AgJ, 0,1607 g AgBr, 0,3726 g AgCl = 0,7071 g AgJ + AgBr + AgCl, wie durch directe Bestimmung mit Silber, in diesem Falle, wo mit salpetersaurem Palladium gefällt war, nur zur Controlle, ermittelt wurde.

Sollten die Mengen an Brom und Jod zu verschwindend gegen die des Chlors sein, wie z. B. in Mineralwässern etc., so ist ein grösseres abgemessenes Quantum zur Trockne zu dampfen, der Rückstand mit Alkohol zu digeriren, und dieser an Brom und Jod angereicherte Auszug dann nach dem Verjagen des Alkohols in vorstehender Weise zu bestimmen.

Prüfung des Jods. Das käufliche Jod soll nur in Gestalt des resublimirten, in lockeren, nicht zusammenbackenden (Wassergehalt) Tafeln vorkommenden Präparats arzneiliche Verwendung finden. Ausser durch das Aeussere, charakterisirt sich die gute Beschaffenheit durch folgendes Verhalten:

1) Flüchtigkeit. Einige Blättchen auf einem Uhrglase im Wasserbade erhitzt, hinterlassen keinen Rückstand.

2) Löslichkeit. In einer Lösung der $2\frac{1}{2}$-fachen Menge unterschwefligsaurem Natrium muss es sich vollkommen klar und farblos lösen (Graphit etc.):

$$2(Na^2S^2O^3 + 5H^2O) + 2J = 2NaJ + Na^2S^4O^6 + 10H^2O$$

Unterschwefligsaures Natrium (496)	Jod (254)	Jodnatrium	Tetrathions. Natrium	Wasser

Auch mit Schwefelkohlenstoff liefere es eine klare, keine Wassertröpfchen absondernde Lösung.

3) Chlor. In überschüssigem Ammoniak gelöst und mit salpetersaurem Silber bis zur vollständigen Fällung versetzt, gebe das Filtrat auf Zusatz von überschüssiger Salpetersäure nur eine schwache Trübung von Chlorsilber.

4) Jodcyan. Das nicht resublimirte englische Jod, welches in pulverigen Massen im Handel vorkommt, enthält nicht selten neben anderen Verunreinigungen Jodcyan: JCN. Um dieses nachzuweisen, schüttelt man einige Gramm des fraglichen Jods mit destillirtem Wasser, filtrirt, entfärbt das Filtrat mit schwefliger Säure, fügt sodann etwas Eisenvitriol-, etwas Eisenchloridlösung, und hierauf Kali- oder Natronlauge bis zur alkalischen Reaction zu, schliesslich, nachdem man die Mischung gelinde erwärmt hat, versetzt man dieselbe mit Salzsäure bis zur sauren Reaction. Ist Jodcyan vorhanden, so zeigt sich eine mehr oder minder starke blaugrüne Färbung, welche sich allmälig als blauer Niederschlag (Berlinerblau) absetzt:

$$CNJ + 2H^2O + SO^2 = CNH + HJ + H^2SO^4$$

Jodcyan	Wasser	Schwefligsäure-Anhydrid	Cyanwasserstoff	Jodwasserstoff	Schwefelsäure

$$CNH + KOH = CNK + H^2O$$

Cyanwasserstoff	Kaliumhydrat	Cyankalium	Wasser

6 CNK	+	$FeSO^4$	=	$K^4Fe(CN)^6$	+	K^2SO^4
Cyankalium		Schwefelsaures Eisenoxydul		Ferrocyankalium		Schwefelsaures Kalium
3 $K^4Fe(CN)^6$	+	2 Fe^2Cl^6	=	$Fe^4(Fe(CN)^6)^3$	+	12 KCl
Ferrocyankalium		Eisenchlorid		Berlinerblau		Chlorkalium

Der schliessliche Zusatz von Salzsäure geschieht nur, um das Eisenoxyduloxyd, welches aus den überschüssig zugesetzten Eisensalzen gefällt worden war, aufzulösen und so das Berlinerblau sichtbar zu machen.

Das Jod ist in mit Glasstopfen verschlossenen Gefässen aufzubewahren.

Soll der Gehalt an reinem Jod in dem käuflichen Präparate ermittelt werden — vielleicht der sicherste Anhalt für die Reinheit desselben —, so bedient man sich behufs maassanalytischer Bestimmung einer Lösung von unterschwefligsaurem Natrium — 24,8 g $Na^2S^2O^3 + 5H^2O$ auf 1000 ccm —, wovon, wie Seite 171 erörtert, jedes Cubikcentimenter = 0,0127 g Jod entspricht.

Die Ausführung der Bestimmung geschieht in der Weise, dass man circa 0,5 g Jod möglichst genau abwägt, dasselbe in einer Kochflasche in 2 bis 3 g Jodkalium und der entsprechenden Wassermenge löst und aus einer Bürette so lange unterschwefligsaure Natriumlösung zufliessen lässt, bis die Flüssigkeit nur noch schwach gelblich gefärbt erscheint. Alsdann giebt man etwas Stärkekleister zu und tirirt bis zur Entfärbung. Die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter × 0,0127 ergiebt das in der angewandten Menge vorhanden gewesene Jod.

Angenommen, es sei angewandt 0,5 g käufliches Jod, zur Titration verbraucht 39 ccm unterschwefligsaure Natriumlösung, so ergiebt sich der Gehalt an Jod in den 0,5 g als: 39 × 0,0127 = 0,4953 oder als 99,06 Proc.:

$$0{,}5 : 0{,}4953 = 100 : x$$
$$x = 99{,}06$$

Tinctura jodi decolorata. Mit diesem wenig gewählten Namen bezeichnet die Pharmacop. germ. eine Flüssigkeit, welche im Wesentlichen aus einer schwach ammoniakalischen Lösung von Jodnatrium, Jodammonium und tetrathionsaurem Natrium in verdünntem Alkohol besteht. Sie soll folgendermaassen bereitet werden:

10 Thle. zerriebenes Jod werden in ein Gemisch aus 10 Thln. zerriebenem unterschwefligsaurem Natrium und 10 Thln. Wasser eingetragen und das Gemisch in einem Kolben so lange geschüttelt, bis Alles zu einer braunen Flüssigkeit gelöst ist. Hierbei wird die eine Hälfte des Jods in Jodnatrium verwandelt, wodurch die andere Hälfte in Lösung übergeführt wird:

2 J	+	2 $(Na^2S^2O^3 + 5H^2O)$	=	2 NaJ	+	$Na^2S^4O^6$	+	10 H^2O
Jod (254)		Unterschwefligsaures Natrium (496)		Jodnatrium		Tetrathionsaures Natrium		Wasser

Hierauf wird die Mischung mit 16 Thln. officineller alkoholischer Ammoniaklösung versetzt, einige Minuten geschüttelt, schliesslich noch 75 Thle. Alkohol (90 Proc.) zugefügt und das Ganze nach 3 Tagen filtrirt.

Durch den Ammoniakzusatz wird das von dem gebildeten NaJ gelöste Jod in Jodammonium und jodsaures Ammonium verwandelt.

Der schliessliche Alkoholzusatz bewirkt die Abscheidung der Hauptmenge des gebildeten tetrathionsauren Natriums. Der gelöst gebliebene kleine Theil erleidet bei der längeren Aufbewahrung unter Abscheidung von Schwefel eine theilweise Zersetzung.

Farblose Flüssigkeit von schwach ammoniakalischem Geruch und von 0,940 bis 0,945 specif. Gew.

Chlorverbindungen des Jods. Das Chlor vereinigt sich mit dem Jod zu zwei Verbindungen: J Cl, Jodmonochlorid, eine braune Flüssigkeit, welche man erhält, wenn man trocknes Chlor über Jod leitet, bis es sich vollständig verflüssigt hat, und JCl^3, Jodtrichlorid, schön gelbe Krystalle, die sich bilden, wenn man einen Ueberschuss von Chlor über schwach erhitztes Jod leitet.

Wasserstoffverbindungen des Jods.

Das Jod liefert mit dem Wasserstoff ebenso wie das Chlor und das Brom nur eine Wasserstoffverbindung, den Jodwasserstoff: HJ.

Jodwasserstoff: HJ.

(J : 99,22; H : 0,78.)

Bildung. Jod und Wasserstoff verbinden sich theilweise beim Ueberleiten über erhitzten Platinschwamm. Jodwasserstoff kann dagegen nicht durch Einwirkung von Schwefelsäure auf ein Jodmetall bereitet werden, da wie bei dem Bromwasserstoff eine Zersetzung desselben eintritt:

$$KJ + H^2SO^4 = KHSO^4 + HJ$$

Jodkalium, Schwefelsäure, Saures schwefelsaures Kalium, Jodwasserstoff

$$H^2SO^4 + 2HJ = 2J + 2H^2O + SO^2$$

Schwefelsäure, Jodwasserstoff, Jod, Wasser, Schwefligsäure-Anhydrid

Darstellung. Man bereitet den Jodwasserstoff daher durch Zersetzung von Jodphosphor mit Wasser. Zu diesem Behufe bringt man in einen mit Gasentbindungsrohr versehenen Kolben 1 Thl. amorphen Phosphor, schüttelt denselben mit 15 Theilen Wasser zu einer gleichmässigen Masse an und trägt unter Abkühlen allmälig 20 Thle. Jod ein. Sobald die Entwicklung nachlässt wird dieselbe durch gelindes Erwärmen wieder angeregt. Der Vorgang ist der Bildung des Bromwasserstoffs genau entsprechend. Nach H. Kolbe (Journ. f. pr. Chem. 1877) werden in einer mit Kohlensäure erfüllten Retorte 10 Thle. Jod nach und nach mit 1 Thle. gewöhnlichen Phosphors in kleinen Stücken zusammengebracht, und der alsdann noch kurze Zeit erhitzte, flüssige Jodphosphor nach dem Erkalten mit 4 Thln. Wasser übergossen. Bei gelindem Erwärmen entweichen grosse Mengen von Jodwasserstoff. Soll wässerige Säure bereitet werden, so leitet man das entwickelte Gas auf die Oberfläche von einer entsprechenden Menge destillirten Wassers, oder man leitet Schwefelwasserstoff in Wasser, in dem Jod fein suspendirt ist, welches man in dem Maasse von Neuem wieder zusetzt, als dasselbe in Jodwasserstoff verwandelt wird:

$$H^2S + 2J = 2HJ + S.$$

Die so erhaltene Säure wird schliesslich von dem ausgeschiedenen Schwefel abgegossen, zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs erwärmt und alsdann destillirt, wobei je nach der Concentration erst Wasser oder Jodwasserstoff

übergeht, bis eine bei 127° siedende, 57,5 Proc. HJ enthaltende Säure vom specif. Gew. 1,67 gebildet ist, welche schliesslich unzersetzt destillirt. Eine solche wässerige Lösung bezeichnet man als Jodwasserstoffsäure, *acidum hydrojodicum, acidum hydrojodatum.*

Eigenschaften. Jodwasserstoff ist ein farbloses, an der Luft rauchendes Gas von 4,43 specif. Gew. (Luft = 1), welches sich durch Druck oder Kälte zu einer farblosen, bei — 55° erstarrenden Flüssigkeit verdichten lässt. Die wässerige Säure bräunt sich an der Luft und besonders im Lichte, in Folge von Oxydation des Wasserstoffs und Abscheidung von Jod:

$$2HJ + O = H^2O + 2J$$

Die Jodwasserstoffsäure ist ein kräftiges Reductionsmittel, namentlich bei höherer Temperatur.

Gehalt der wässerigen Jodwasserstoffsäure an HJ, nach H. Topsoe.

Temperatur	Specif. Gew.	Proc. HJ	Temperatur	Specif. Gew.	Proc. HJ
12°	1,708	57,74	13°	1,382	38,68
13,7°	1,706	57,64	13°	1,347	36,07
12,5°	1,703	57,42	13°	1,309	33,07
13°	1,696	57,28	13,5°	1,274	30,20
13,7°	1,674	56,15	13,5°	1,2535	28,41
14°	1,630	53,93	13,8°	1,225	25,86
12,5°	1,603	52,43	13,8°	1,191	22,63
13°	1,5727	50,75	13,5°	1,164	19,97
13,5°	1,542	49,13	13,5°	1,126	15,73
13°	1,528	48,22	13,5°	1,102	13,09
13°	1,4865	45,71	13°	1,095	12,21
13°	1,451	43,39	13,5°	1,077	10,15
13°	1,413	40,45	13,5°	1,0524	7,019
			13,5°	1,017	2,286

Sauerstoff- und Sauerstoff-Wasserstoffverbindungen des Jods.

Von Sauerstoffverbindungen des Jods ist bis jetzt nur eine bekannt:

J^2O^5: Jodsäureanhydrid oder Jodpentoxyd,

von Sauerstoff-Wasserstoffverbindungen:

HJO^3: Jodsäure,

HJO^4: Ueberjodsäure.

Jodsäureanhydrid, Jodpentoxyd: J^2O^5. Weisses, krystallinisches Pulver, erhalten durch Erhitzen der Jodsäure auf 170⁰. Leicht löslich in Wasser unter Bildung von Jodsäure. Bei 300⁰ zerfällt es in Jod und Sauerstoff.

Jodsäure: HJO^3. Man erhält die freie Jodsäure am besten durch Kochen von 1 Thl. Jod mit 5 Thln. rauchender Salpetersäure in einem Kolben, bis sich alles Jod gelöst hat und keine rothen Dämpfe mehr auftreten:

$$\underset{\text{Jod}}{6J} + \underset{\text{Salpetersäure}}{10HNO^3} = \underset{\text{Jodsäure}}{6HJO^3} + \underset{\text{Stickoxyd}}{10NO} + \underset{\text{Wasser}}{2H^2O}$$

Die Lösung ist alsdann einzudampfen und der Rückstand zur vollständigen Entfernung der Salpetersäure auf 200⁰ zu erhitzen. Das so erhaltene Anhydrid: J^2O^5, wird dann in Wasser gelöst und zur Krystallisation eingedampft.

Farblose, rhombische, in Wasser leicht lösliche Krystalle. Die Jodsäure ist eine einbasische Säure, deren Salze als Jodate bezeichnet werden.

Die freie Säure, oder die mit Salzsäure angesäuerte Lösung der Salze wird durch Reductionsmittel, wie Eisenvitriol, Schwefelwasserstoff, schweflige Säure, unter Abscheidung von Jod zersetzt. Fügt man daher zu der mit Salzsäure angesäuerten Lösung Stärkekleister und dann etwas Eisenvitriollösung, oder tropfenweise schweflige Säure, so tritt Blaufärbung ein. Lösungen von jodsaurem Salz und Jodmetall (z. B. jodsäurehaltiges Jodkalium) werden durch jede Säure unter Abscheidung von Jod zerlegt.

Ueberjodsäure: HJO^4. Es ist nur das in Prismen krystallisirende Hydrat: $HJO^4 + 2H^2O$ bekannt, welches durch Einwirkung von Jod auf wässerige Ueberchlorsäure erhalten werden kann.

Schwefelverbindungen des Jods.

Obschon sich der Schwefel direct mit Jod beim Erhitzen verbindet, gelingt es doch nicht aus der dabei entstehenden schwarzen Masse eine bestimmte Verbindung abzuscheiden. Auf Umwegen hat man Schwefelmonojodid: S^2J^2, und ein Schwefelhexajodid: SJ^6, erhalten.

Sulfur jodatum. Der Jodschwefel der Pharm. germ. ist in folgender Weise zu bereiten: 1 Thl. gereinigter Schwefel werde mit 4 Thln. Jod innig gemischt und das Gemenge in einem Glaskolben durch gelindes Erhitzen zum Schmelzen gebracht. Sobald das Gemisch zu einer gleichmässigen Masse zusammengeschmolzen ist, lässt man erkalten und zerreibt die resultirende schwarzgraue, krystallinische Masse zu Pulver. Die Mengenverhältnisse von Jod und Schwefel sind so gewählt, dass eine Verbindung S^2J^2 entstehen könnte:

$$\underset{64}{S^2} + \underset{254}{J^2} = S^2J^2$$

Ob die Masse jedoch wirklich Schwefelmonojodid: S^2J^2, enthält, ist zweifelhaft.

Schon beim Aufbewahren erleidet das Präparat eine theilweise Zersetzung; Alkohol oder unterschwefligsaure Natriumlösung bewirken eine sofortige Zerlegung in die beiden Bestandtheile.

Die Prüfung beschränkt sich auf die Ermittlung der vollkommenen Flüchtigkeit, welche durch Erhitzen einer Probe in einem Porcellanschälchen leicht zu constatiren ist.

Fluor, F.

Atomgewicht 19, einwerthig.

Das Fluor ist bis jetzt nicht im freien Zustande dargestellt, da alle zur Darstellung benutzten Gefässe davon stark angegriffen wurden.

Vorkommen. Das Fluor findet sich im gebundenen Zustande sehr verbreitet in der Natur, besonders als Fluorcalcium: CaF^2 (Flussspath). Als solches kommt es in kleiner Menge auch in vielen Pflanzenaschen, in den Knochen, in dem Schmelz der Zähne etc. vor. Ausserdem findet es sich in grösserer Menge als Kryolith: $6 NaF + Al^2F^6$, sowie in kleineren Quantitäten in verschiedenen Mineralien.

Fluorwasserstoff: HF.

(F: 95,05, H: 4,95.)

Geschichtliches. Zum Aetzen von Glas wurde die Fluorwasserstoffsäure bereits im 17. Jahrhundert verwendet. Scheele wies jedoch erst 1771 nach, dass diese Eigenschaft einer Säure zu verdanken sei, deren Eigenschaften und Zusammensetzung später Gay-Lussac und Thénard näher untersuchten.

Darstellung. Die wasserfreie Säure wird erhalten durch Erhitzen von Fluorwasserstoff-Fluorkalium: $HF + KF$, in einer Platinretorte, und starkes Abkühlen der entweichenden Dämpfe in einem Platingefässe, welches durch ein Platinrohr mit der Retorte verbunden ist.

Eine wasserhaltige Säure lässt sich leicht in Gefässen von Blei oder besser von Platin durch gelindes Erwärmen von Flussspath mit concentrirter Schwefelsäure und Leiten der Dämpfe auf die Oberfläche von wenig Wasser, welches sich in einer Platinvorlage befindet, darstellen:

CaF^2	$+$	H^2SO^4	$=$	$CaSO^4$	$+$	$2HF$
Fluorcalcium		Schwefelsäure		Schwefelsaures Calcium		Fluorwasserstoff

Eigenschaften. Die wasserfreie Säure ist ein höchst gefährlicher, auf der Haut schmerzhafte Wunden erzeugender Körper. Sie ist eine farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit von 0,9879 specifischem Gewicht bei 15⁰. Sie siedet bei 19,4⁰. Die wässerige Lösung des Fluorwasserstoffs wird als Fluorwasserstoffsäure oder Flusssäure bezeichnet. Die concentrirteste derartige Säure hat ein specifisches Gewicht von 1,061. Wird dieselbe erwärmt, so verliert sie Fluorwasserstoff, und es destillirt schliesslich bei 120⁰ eine Säure von 36 bis 38 Proc. HF, vom specifischen Gewichte 1,15 über.

Die Fluorwasserstoffsäure verdankt ihre Anwendung dem Verhalten gegen Kieselsäure und kieselsaure Salze (Silicate), welche sie mit Leichtigkeit unter Bildung von Fluorsilicium auflöst:

SiO^2	+	$4HF$	=	$2H^2O$	+	SiF^4
Kieselsäure-anhydrid		Fluorwasser-stoff		Wasser		Fluorsilicium

Sie wird daher zum Aetzen von Glas und zum Aufschliessen von Silicaten benutzt.

Um Glas zu ätzen, namentlich um auf Thermometer etc. Scalen aufzutragen, überzieht man den zu ätzenden Gegenstand mit einer dünnen Wachsschicht, gravirt die Theilung oder Schrift hierin derartig ein, dass an jenen Stellen das Glas blossliegt, und setzt dann den Gegenstand einige Zeit der Einwirkung des Fluorwasserstoffgases aus, welches man in einem Bleitroge durch gelindes Erwärmen eines Gemisches aus Flussspath und concentrirter Schwefelsäure darstellt.

Soll eine kieselsaure Verbindung — Silicat — behufs weiterer qualitativer oder quantitativer Zerlegung mit Flusssäure aufgeschlossen werden, so bedient man sich jetzt mehr des leichter zu handhabenden und im Handel in vollständiger Reinheit befindlichen Fluorammoniums. (Siehe unter Silicium.) Die Aufbewahrung der wässerigen Fluorwasserstoffsäure geschieht am geeignetsten in Platin- oder Kautschukgefässen.

Gegen Metalle, Metalloxyde, Hydroxyde und kohlensaure Salze zeigt die Fluorwasserstoffsäure ein den übrigen Haloidwasserstoffsäuren analoges Verhalten, indem sie dieselben in Fluorverbindungen — Fluoride — verwandelt.

Erkennung. Um Fluor in einer Verbindung nachzuweisen, erhitzt man sie im fein vertheilten Zustande gelinde mit concentrirter Schwefelsäure in einem Blei- oder Platintiegel und legt darüber eine mit Wachs überzogene Glasplatte, in welches man Schriftzüge eingravirt hat. Entfernt man nach einiger Zeit das Wachs von der Glasplatte, so erscheinen die Schriftzüge in das Glas eingeätzt, besonders dann deutlich, wenn man das Glas anhaucht.

Ueber den Nachweis des Fluors neben Kieselsäure siehe unter Silicium.

Sauerstoffverbindungen des Fluors sind nicht bekannt.

Die im Vorstehenden als Halogene zusammengefassten Elemente Chlor, Brom, Jod und Fluor zeigen bezüglich der Affinität nicht allein im freien Zustande, sondern auch im gebundenen eine gewisse Regelmässigkeit, welche gestattet, sie in eine auf- und eine absteigende Reihe zu ordnen. Im freien Zustande ist das Fluor mit der grössten Affinität ausgestattet, grösser als die irgend eines bisher bekannten Körpers — daher bisher die Unmöglichkeit es zu isoliren —, dann folgt das Chlor, dann das Brom und schliesslich das Jod. Also absteigend:

F. Cl. Br. J.

Dieselbe Reihenfolge gilt für die Verwandtschaft zum Wasserstoff und für die von den Wasserstoffverbindungen sich ableitenden Haloidmetalle. Daher erklärt es sich auch, dass das Jod aus Jodiden durch Brom und Chlor, das Brom aus den Bromiden durch Chlor abgeschieden wird, z. B.:

KJ	+	Cl	=	KCl	+	J
Jodkalium		Chlor		Chlorkalium		Jod

Umgekehrt gestaltet sich das Verhältniss in Betreff der Verwandtschaft zum Sauerstoff. Fluor zeigt eine so geringe Affinität zum Sauerstoff, dass bisher derartige Verbindungen unbekannt sind, dann steigt die Affinität vom Chlor zum Jod, welches hierin die höchste Stelle einnimmt und die beständigsten Verbindungen mit Sauerstoff liefert. Also hier aufsteigend:

F. Cl. Br. J.

Brom scheidet daher das Chlor aus seinen Sauerstoffverbindungen ab, das Jod sowohl das Brom als auch das Chlor. Z. B.:

$$KClO^3 + J = KJO^3 + Cl$$

Chlorsaures Kalium, Jod, Jodsaures Kalium, Chlor

Uebersicht der wichtigsten Haloidverbindungen:

Cl.	Br.	J.	F.
ClH Chlorwasserstoff	BrH Bromwasserstoff	JH Jodwasserstoff	FH Fluorwasserstoff
Cl^2O Unterchlorigsäureanhydrid	—	—	—
$HClO$ Unterchlorige Säure	$HBrO$ Unterbromige Säure	—	—
ClO^2 Unterchlorsäureanhydrid	—	—	—
Cl^2O^3 Chlorigsäureanhydrid	—	—	—
$HClO^2$ Chlorige Säure	—	—	—
—	—	J^2O^5 Jodsäureanhydrid	—
$HClO^3$ Chlorsäure	$HBrO^3$ Bromsäure	HJO^3 Jodsäure	—
$HClO^4$ Ueberchlorsäure	$HBrO^4$ Ueberbromsäure	HJO^4 Ueberjodsäure	—

Gruppe des Stickstoffs.

Die Gruppe des Stickstoffs umfasst fünf Elemente, welche in ihren Verbindungen bald drei-, bald fünfwerthig auftreten; es sind dies: Stickstoff: N, Phosphor: P, Arsen: As, Antimon: Sb, und Wismuth: Bi. Von dem Wismuth sind nur Verbindungen bekannt, in denen es dreiwerthig auftritt.

Stickstoff, N.

Atomgewicht 14. Moleculargewicht 28. Drei- und fünfwerthig.

Geschichtliches. Im Jahre 1772 fand Rutherford, dass die atmosphärische Luft einen Bestandtheil enthält, welcher an und für sich unfähig ist, Verbrennung und Athmung zu unterhalten. Einige Jahre später erkannten gleichzeitig Scheele und Lavoisier, dass die Luft aus Sauerstoff und jenem Gase bestehe, welches von Lavoisier mit dem Namen Azote (α privativum und ζωὴ, Leben), woraus das deutsche Wort Stickstoff enstanden ist, bezeichnet wurde. Chaptal nannte dieses Gas später Nitrogène (Salpetererzeuger), daher die Bezeichnung Nitrogenium, und die Abkürzung: N.

Vorkommen. Der Stickstoff findet sich neben Sauerstoff frei in der Atmosphäre, von der er in 100 Theilen 77 Gewichts- oder 79 Volumtheile ausmacht. Obschon der Stickstoff nicht im Stande ist die Athmung und Verbrennung zu unterhalten, und er überhaupt nur an wenigen untergeordneten Processen, welche sich in der Atmosphäre vollziehen, Antheil nimmt, so ist doch sein Vorhandensein in derselben absolut erforderlich, um die Erde in ihrem gegenwärtigen Zustande zu erhalten. Ohne seine Anwesenheit in der Atmosphäre würde an eine Regulirung der Verbrennungsprocesse ebenso wenig zu denken sein, wie an eine normale, dauernde Existenz der pflanzlichen und thierischen Organismen, welche unter der Wirkung des unverdünnten Sauerstoffs bald der Vernichtung anheimfallen müssten.

Ausserdem findet sich der Stickstoff im gebundenen Zustande in grosser Verbreitung. So z. B. als salpetrige Säure und Salpetersäure und deren Salzen; als Ammoniak — frei und gebunden —, sowie in vielen organischen Verbindungen als wichtiger Bestandtheil des Thier- und Pflanzenkörpers.

Darstellung. Am einfachsten stellt man den Stickstoff dar, indem man der Luft den Sauerstoff entzieht. Dies kann geschehen:

1) Indem man in atmosphärische Luft, welche man über Wasser in einer tubulirten Glocke abgesperrt hat, ein Schälchen mit einem Stücke trocknen Phosphors bringt und denselben mittelst eines glühenden Drahtes durch den Tubus der Glocke entzündet. Der Phosphor verbrennt zu Phosphorsäure-

anhydrid, welches sich bald in dem absperrenden Wasser löst, und Stickstoff bleibt als farbloses, $\frac{4}{5}$ des ursprünglichen Luftvolums betragendes Gas zurück. Dieselbe Absorption bewirken andere leicht oxydirbare Körper, wie z. B. feuchtes Schwefeleisen, alkalische Pyrogallussäurelösung (s. organ. Theil) etc.

2) Indem man Luft aus einem Gasometer zunächst durch Kalilauge, dann durch Schwefelsäure, um Kohlensäure und Wasser zu entfernen, und schliesslich über Kupferspähne, welche man in einem Rohre zum Glühen erhitzt, leitet. Das Kupfer verbindet sich mit dem Sauerstoff zu Kupferoxyd und reiner Stickstoff entweicht.

3) Stickstoff kann ferner erhalten werden durch Einleiten von Chlor in wässeriges Ammoniak, wobei man jedoch Sorge zu tragen hat, dass stets ein grosser Ueberschuss von Ammoniak vorhanden sei:

$$\underset{\text{Ammoniak}}{4\,NH^3} + \underset{\text{Chlor}}{3\,Cl} = \underset{\text{Chlorammonium}}{3\,NH^4Cl} + \underset{\text{Stickstoff}}{N}$$

4) Mit grosser Leichtigkeit erhält man reinen Stickstoff durch Kochen einer concentrirten Lösung von salpetrigsaurem Ammonium, oder der Lösung eines Gemisches aus salpetrigsaurem Kalium und Chlorammonium:

$$\underset{\substack{\text{Salpetrigsaures}\\\text{Ammonium}}}{(NH^4)NO^2} = \underset{\text{Stickstoff}}{2\,N} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H^2O}$$

Eigenschaften. Der Stickstoff ist ein farb-, geruch- und geschmackloses, nicht brennbares, bei sehr niederer Temperatur und sehr starkem Drucke zu einer Flüssigkeit condensirbares Gas vom specifischen Gewichte 0,97137 (Luft = 1), 14 (H = 1). Ein Liter Stickstoff wiegt bei 0^0 und 760 mm Druck 1,256167 g. In Wasser löst er sich nur sehr wenig, etwas mehr in Alkohol. In seinem chemischen Verhalten zeigt sich der Stickstoff als ein sehr indifferentes Element, welches bei gewöhnlicher Temperatur mit keinem, bei Rothgluth oder unter Mitwirkung des elektrischen Funkens nur mit wenigen Elementen sich direct vereinigt (Bor, Titan, Silicium). Dagegen bildet er auf indirectem Wege eine Reihe von Verbindungen, welche durch Beständigkeit und charakteristische Eigenschaften sich auszeichnen (Ammoniak, Salpetersäure etc.).

Wasserstoffverbindung des Stickstoffs.

Ammoniak: NH^3.

(**N**: 82,36, **H**: 17,64.)

Geschichtliches. Der Salmiak, aus dem gewöhnlich das Ammoniak dargestellt zu werden pflegt, ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt, ebenso scheint eine unreine wässerige Ammoniaklösung schon früh im Gebrauch gewesen zu sein, wenigstens geben Geber und besonders Basilius Valentinus Vorschriften dazu. Gasförmiges Ammoniak wurde zuerst von Priestly im Jahre 1774 dargestellt und als alkalische Luft bezeichnet, ein Name, der später in *Alcali volatile* und in Ammoniak verwandelt wurde.

Vorkommen. Das Ammoniak findet sich frei in der Natur als das Product der Fäulniss und Verwesung, ferner in Verbindung mit Säuren, in Gestalt der sogenannten Ammoniumverbindungen (siehe dort).

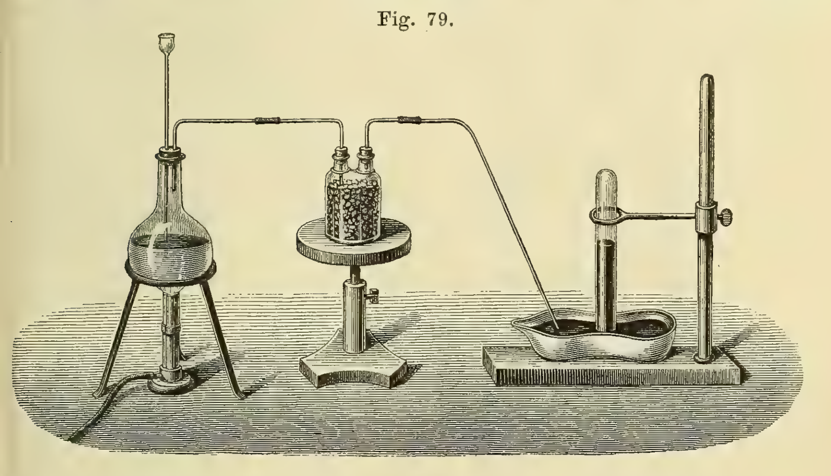
Bildung und Darstellung. 1) Das Ammoniak kann direct durch Vereinigung von Stickstoff und Wasserstoff dargestellt werden, wenn man ein Gemisch beider Gase der dunklen elektrischen Entladung aussetzt und gleichzeitig Sorge trägt, das gebildete Ammoniak stets sofort durch vorhandene Schwefelsäure zu entfernen.

2) Ammoniak entsteht ferner durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf salpetrigsaure und salpetersaure Salze. So beim Auflösen von Zink in Salpetersäure, oder beim Erwärmen von Salpeter mit Zink und Kaliumhydroxyd. (Siehe Salpetersäurebestimmung.)

3) In reichlicher Menge erhält man Ammoniak bei der Fäulniss und bei der trocknen Destillation stickstoffhaltiger organischer Körper. Meistens ist das hierbei auftretende Ammoniak nicht rein, sondern gemengt mit Ammoniumverbindungen und anderen fremden Beimengungen. Eine derartige unreine Ammoniaklösung war der früher durch Destillation von Harn gewonnene *Spiritus urinae*, sowie der durch trockne Destillation von Hirschhorn, Knochen, Blut etc. erzeugte Hirschhorngeist, *Spiritus cornu cervi*. Auch die Waschwässer des Leuchtgases, welche heut zu Tage fast das ausschliessliche Material für die Darstellung des Ammoniaks und der Ammoniumverbindungen bilden, sind als eine mehr oder minder verunreinigte wässerige Lösung von Ammoniak zu betrachten.

4) Um reines Ammoniak zu bereiten, erhitzt man in einer Retorte von Glas oder Eisen ein Gemisch aus 1 Thle. Salmiak: NH^4Cl, und 2 Thln. Aetzkalk,

Fig. 79.



welchen man zuvor durch Befeuchten mit Wasser zu Pulver (Calciumhydroxyd: $Ca(OH)^2$) hat zerfallen lassen. Das sich entwickelnde Gas leitet man zunächst durch eine mit Aetzkalkstückchen angefüllte Woulff'sche Flasche, um es von Wasser zu befreien, und fängt es dann über Quecksilber auf:

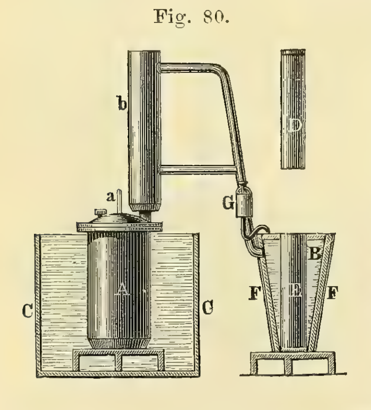
$2NH^4Cl$	+	$Ca(OH)^2$	=	$2NH^3$	+	$CaCl^2$	+	$2H^2O$
Chlorammonium		Calciumhydroxyd				Chlorcalcium		Wasser

Auch aus käuflicher starker Ammoniakflüssigkeit lässt sich reines Ammoniakgas durch Erhitzen zum Kochen und Trocknen des entweichenden Gases mittelst Aetzkalk (Fig. 79) erhalten.

Eigenschaften. Das Ammoniak ist ein farbloses, eigenthümlich stechend riechendes, coercibles Gas, welches bei — 40⁰, oder bei gewöhnlicher Temperatur unter einem Drucke von 6 bis 7 Atmosphären, sich zu einer farblosen, leicht beweglichen Flüssigkeit verdichtet, die bei — 75⁰ krystallinisch erstarrt. Das specifische Gewicht des Gases beträgt 0,5895 (Luft = 1), 8,5 (H = 1), das des flüssigen Ammoniaks bei 0^0 = 0,6234 (Wasser = 1). Ein Liter Ammoniakgas wiegt bei 0^0 und 760 mm Druck 0,76271 g. Das Ammoniak lässt sich nicht durch eine Flamme an der Luft entzünden, kann auch die Verbrennung nicht unterhalten. Dagegen verbrennt es im Sauerstoffgase mit gelblich grüner Flamme zu Wasser und Stickstoff. Durch Glühhitze, ebenso wie durch die Einwirkung des elektrischen Funkens wird das Ammoniak in Stickstoff und Wasserstoff, unter Verdopplung des ursprünglichen Volums, zerlegt und zwar sind darin, wie bereits früher erörtert, 1 Vol. Stickstoff und 3 Vol. Wasserstoff enthalten (s. S. 55 u. folg.).

In Wasser löst sich das Ammoniak in sehr grosser Menge zu einer den Geruch des Gases besitzenden, stark alkalischen Flüssigkeit, welche als Ammoniakflüssigkeit, Aetzammoniak oder Salmiakgeist, *Liquor ammonii caustici*, bezeichnet wird. 1 Vol. Wasser von 0^0 nimmt 1050 Volume NH^3, oder 1 g Wasser bei 0^0 0,875 g NH^3 auf zu einer Flüssigkeit vom specifischen Gewichte 0,870 = 47 Proc. NH^3. Die Löslichkeit vermindert sich mit der Zunahme der Temperatur, so dass bei 15^0 nur noch 727 Volume, bei 20^0 654 Volume NH^3 gelöst werden. Durch Kochen der wässerigen Lösung wird alles Ammoniak wieder ausgetrieben und es bleibt reines Wasser zurück. Leitet man einen raschen Luftstrom durch eine concentrirte Ammoniaklösung, so verdunstet das Gas mit solcher Schnelligkeit, dass die Temperatur der Flüssigkeit bis zum Gefrierpunkte des Quecksilbers: — 34^0, sinkt. Auf der Verdunstungskälte, welche bei dem raschen Verdunsten des Ammoniaks erzeugt wird, beruht die Carré'sche Eismaschine (Fig. 80).

Fig. 80.



Dieselbe besteht aus zwei starken eisernen Gefässen *A* und *B*, welche durch Röhren mit einander verbunden sind. Das Gefäss *A* enthält eine bei 0^0 gesättigte Ammoniakflüssigkeit, welche allmälig erwärmt wird, während man *B* durch kaltes Wasser abkühlt. Sobald der Druck in dem Inneren des Apparates 7 Atmosphären erreicht hat, verdichtet sich das aus *A* ausgetriebene

Ammoniak in dem doppelwandigen Cylinder *B*. Ist das meiste Ammoniak aus *A* ausgetrieben, so bringt man das zu gefrierende Wasser in einen Einsatzcylinder *D*, welcher in den in *B* befindlichen Hohlraum *E* genau passt, und kühlt *A* durch kaltes Wasser ab. Das in *B* befindliche Ammoniak verdunstet jetzt mit grosser Schnelligkeit, da es von dem in *A* befindlichen Wasser begierig absorbirt wird, und bewirkt dadurch eine solche Temperaturerniedrigung, dass das in dem Einsatzcylinder *D* befindliche Wasser gefriert.

Mit Säuren verbindet sich das Ammoniak direct zu Salzen, welche mit denen der Alkalien grosse Aehnlichkeit haben und als Ammoniumverbindungen bezeichnet werden (siehe dort). Z. B.:

NH^3 Ammoniak	+	HCl Chlorwasserstoff	=	NH^4Cl Chlorammonium
NH^3 Ammoniak	+	H^2SO^4 Schwefelsäure	=	NH^4HSO^4 Saures schwefelsaures Ammonium
$2\,NH^3$ Ammoniak	+	H^2SO^4 Schwefelsäure	=	$(NH^4)^2SO^4$ Schwefelsaures Ammonium

In diesen Ammoniumverbindungen tritt der Stickstoff fünfwerthig auf, indem eine Affinität noch durch Wasserstoff, die andere durch den Rest der betreffenden Säure ersetzt wird:

$$N \begin{cases} H \\ H \\ H \\ H \\ Cl \end{cases} \qquad\qquad N \begin{cases} H \\ H \\ H \\ H \\ HSO^4 \end{cases}$$

Chlorammonium — Saures schwefelsaures Ammonium

Den in diesen Verbindungen auftretenden einwerthigen, im freien Zustande nicht darstellbaren Rest: NH^4, welcher in seinem Verhalten die grösste Aehnlichkeit mit den Alkalimetallen hat, bezeichnet man als Ammonium.

Erkennung. Grössere Mengen freien Ammoniaks sind leicht durch den charakteristischen Geruch, die Blaufärbung des rothen Lackmuspapieres, die Schwärzung eines mit neutraler salpetersaurer Quecksilberoxydullösung getränkten Papieres (Quecksilberoxydul: Hg^2O), sowie die Bildung weisser Nebel, welche man beobachtet bei der Näherung eines mit Salzsäure angefeuchteten Glasstabes (Chlorammonium: NH^4Cl), zu erkennen. Zum Nachweis kleiner Mengen von Ammoniak oder Ammoniumverbindungen bedient man sich des Nessler'schen Reagenzes (s. S. 106). Ist das Ammoniak nicht frei vorhanden, sondern an eine Säure gebunden, so erwärmt man das betreffende Salz mit etwas Kali- oder Natronlauge. Hierdurch wird das Ammoniak in Freiheit gesetzt und kann dann wie oben erkannt werden, z. B:

NH^4Cl	+	$NaOH$	=	$NaCl$	+	NH^3	+	H^2O
Chlorammonium		Natriumhydroxyd		Chlornatrium		Ammoniak		Wasser

Die quantitative Bestimmung des Ammoniaks kann auf gewichtsanalytischem und auf maassanalytischem Wege geschehen.

1) Gewichtsanalytisch. Die Ausführung einer derartigen Bestimmung geschieht in den durch Fig. 81 und Fig. 82 veranschaulichten Apparaten. Um sich von dem Dichtschliessen derselben zu überzeugen, bringt man in die Flasche *b* (Fig. 81), bezüglich die Flasche *c* (Fig. 82), so viel Wasser, dass das betreffende Glasrohr darin eintaucht. Hierauf saugt man an dem Apparate derartig, dass einige Luftblasen durch das in *b* (Fig. 81), bezüglich in *c* (Fig. 82) befindliche Wasser hindurchgehen. In Folge der auf diese Weise in dem Apparate bewirkten Luftverdünnung muss das Wasser in dem eintauchenden Glasrohre steigen und hat man alsdann nur zu beobachten, ob das erreichte Niveau in demselben unverändert stehen bleibt oder nicht. Schliesst der Apparat, so ist ersteres der Fall, schliesst derselbe dagegen nicht, so sinkt das Niveau des Wassers in dem Glasrohre. Bei der Prüfung des durch Fig. 82 veranschaulichten Apparates darf das die Flaschen *b* und *c* verbindende Glasrohr nur in *c*, nicht etwa in *b*, in Wasser eintauchen, ferner sind nur wenige Luftblasen hindurch zu saugen, damit das Niveau des Wassers in dem verbindenden Glasrohre stehen bleibe und nicht etwa in Folge zu starken Saugens nach *b* übergerissen werde.

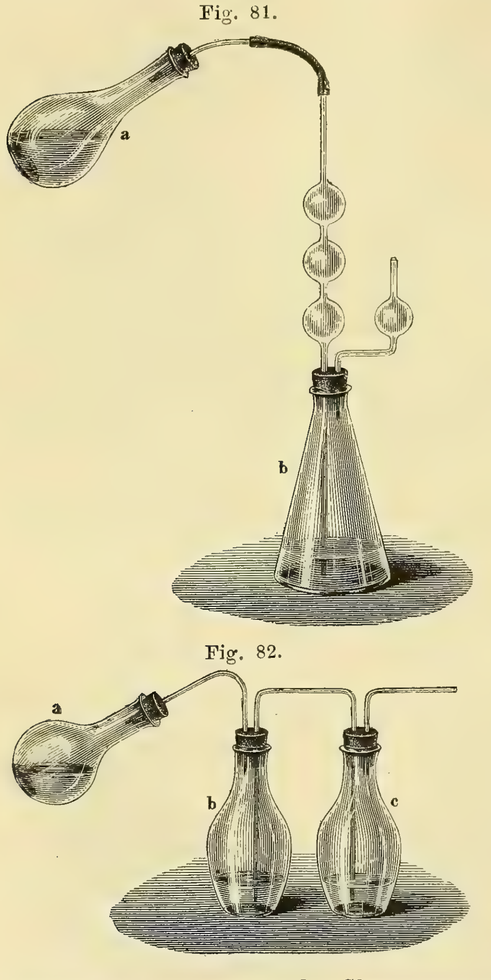


Fig. 81.

Fig. 82.

Behufs Ausführung einer Ammoniakbestimmung wird der Kolben *a* circa $\frac{1}{3}$ mit verdünnter Natronlauge gefüllt, in die Kochflasche *b* (Fig. 81), oder in die Kolben *b* und *c* (Fig. 82) je circa 1 g Salzsäure, mit etwas Wasser verdünnt, gebracht. Nachdem man sich von dem Schliessen des Apparates überzeugt, bringt man die betreffende Ammoniumverbindung, von der man sich ungefähr

0,5 g oder im Falle einer Mischung mit anderen Salzen entsprechend mehr in einem 1 cm weiten und etwa 3 cm langen Gläschen abgewogen, in den Kolben *a*, schliesst sofort den Stopfen, spült durch Bewegen die Substanz aus dem Gläschen heraus und destillirt annähernd die grosse Hälfte der Flüssigkeit ab. Das so ausgetriebene Ammoniak wird von der vorgelegten Salzsäure in Chlorammonium übergeführt, welches nach Beendigung der Operation mit überschüssiger Platinchloridlösung im Wasserbade zur Trockne einzudampfen ist. Der Rückstand ist sodann mit einem Gemisch aus 3 Theilen absolutem Alkohol und 1 Theil Aether aufzuweichen, auf einem gewogenen Filter (s. S. 193) zu sammeln, mit diesem Gemisch, welches nur das überschüssige Platinchlorid, nicht aber das gebildete Ammoniumplatinchlorid löst, auszuwaschen, bis die Flüssigkeit farblos abfliesst, und dann bei 100^0 bis zum constanten Gewicht zu trocknen und zu wiegen. Aus dem so ermittelten Ammoniumplatinchlorid berechnet sich das Ammoniak:

$$(NH^4)^2PtCl^6 : 2\,NH^3 = \text{gef. Menge } (NH^4)^2PtCl^6 : x$$
$$(446,5) \qquad (34)$$

Das gebildete Ammoniumplatinchlorid kann auch auf einem gewöhnlichen Filter gesammelt und nach dem Auswaschen und Trocknen durch Glühen in Platin übergeführt werden. Zu diesem Behuf bringt man dasselbe mit dem Filter in einen Porcellan- oder Platintiegel, erhitzt zunächst im bedeckten Tiegel gelinde bis zur Entfernung des Chlorammoniums, dann im halb geöffneten Tiegel noch $1/2$ Stunde stark bis zum constanten Gewicht. Die Berechnung des Ammoniaks aus dem zurückgebliebenen Platin geschieht nach dem Ansatze:

$$Pt : 2\,NH^3 = \text{gef. Menge } Pt : x$$
$$(197,5) \quad (34)$$

2) Maassanalytisch. Zu diesem Zwecke ist die Lösung einer Säure (Normalsäure) und die Lösung einer Base (Normalalkali) von bekanntem Gehalt erforderlich.

An Stelle des Normalalkali (Kalium- oder Natriumhydroxyd) ist die S. 120 beschriebene Lösung von Bariumhydroxyd — N.-Barytwasser — zu benutzen. Als Normalsäure verwendet man verdünnte Schwefelsäure — N.-Schwefelsäure —. Die Bereitung der letzteren und die Bestimmung ihres Gehaltes an H^2SO^4 geschieht auf folgende Weise:

Ungefähr 35 bis 37 Gramm chemisch reiner Schwefelsäure werden zunächst auf 1000 ccm mit Wasser verdünnt und nach dem Erkalten zunächst das Verhältniss zwischen Schwefelsäure und Barytwasser festgestellt. Zu diesem Behuf lässt man aus der für die Normalschwefelsäure bestimmten Bürette 10 ccm in eine geräumige Porcellanschale fliessen, setzt etwas Lackmus- oder Rosolsäurelösung zu (s. S. 120) und lässt dann aus der Barytwasserbürette so viel Barytwasser unter Umrühren möglichst schnell zufliessen, bis die Färbung aus Roth in Rothviolett (bei Anwendung von Lackmus) oder aus Gelb in Rosa (bei Anwendung von Rosolsäure) übergegangen ist. Diese Bestimmung ist zur Controlle zweimal auszuführen.

Angenommen es seien für 10 ccm Normalschwefelsäure 57,2 ccm Barytwasser verbraucht worden, so entspricht also 1 ccm Norm. H^2SO^4 5,72 ccm Normalbarytwasser. Die weitere Normirung der Schwefelsäure geschieht gegen chemisch reines, wasserfreies, kohlensaures Natrium, von dem man ungefähr 1 Gramm, nachdem es frisch einige Zeit stark geglüht war, nach dem Erkalten im Exsiccator genau abwiegt. Dasselbe wird in einer Kochflasche (s. S. 110) oder einem Kolben in Wasser gelöst, mit etwas Lackmus oder Rosolsäure versetzt, ein genau abgemessenes, aber überschüssiges Quantum Schwefelsäure aus

der Bürette zugefügt und dann die Mischung zur Entfernung der Kohlensäure einige Minuten gekocht. Zu der etwas erkalteten Flüssigkeit lässt man dann unter Umschwenken so viel N.-Barytwasser zufliessen, als zur Neutralisation der überschüssigen N.-Schwefelsäure erforderlich ist, und berechnet hieraus die Menge derselben. Die Neutralisation der sauren Mischung giebt sich durch den Uebergang der Rothfärbung in Rothviolett (bei Anwendung von Lackmuslösung) oder von Gelb in Rosa (bei Anwendung von Rosolsäurelösung) zu erkennen. Zieht man den auf diese Weise ermittelten Ueberschuss an Normalschwefelsäure von der Zahl der Cubikcentimeter, die von derselben zu dem abgewogenen kohlensauren Natrium zugefügt waren, ab, so findet man die Menge an Normalschwefelsäure in Cubikcentimetern, welche jenes Quantum Na^2CO^3 neutralisirte. Angenommen es seien abgewogen 0,9167 Gramm Na^2CO^3, hierzu seien 26 ccm Normalschwefelsäure gesetzt und zur Rücktitration nach dem Aufkochen der Flüssigkeit 21,2 ccm Normalbarytwasser erforderlich gewesen. Aus den 21,2 ccm Normalbarytwasser ist zunächst die demselben entsprechende Menge überschüssige, d. h. zur Neutralisation von 0,9167 Gramm Na^2CO^3 nicht mehr erforderlich gewesene, Schwefelsäure zu berechnen:

5,72 ccm Normalbarytwasser = 1 ccm Normalschwefelsäure, mithin
21,2 „ „ = 3,7063 ccm „ , da:

$$5{,}72 : 1 = 21{,}2 : x;\ x = 3{,}7063.$$

Es sind also zur Neutralisation von 0,9167 Gramm Na^2CO^3 verbraucht: 26 — 3,7063 = 22,2937 ccm N.-Schwefelsäure. Nach der Gleichung:

$$\underset{(106)}{Na^2CO^3} + \underset{(98)}{H^2SO^4} = Na^2SO^4 + H^2O + CO^2$$

neutralisiren aber 106 Thle. Na^2CO^3 98 Thle. H^2SO^4, es werden also 0,9167 Gramm Na^2CO^3 0,847515 Gramm H^2SO^4 neutralisiren:

$$106 : 98 = 0{,}9167 : x;\ x = 0{,}847515.$$

Diese 0,847515 Gramm H^2SO^4 müssen also in jenen 22,2937 ccm Normalschwefelsäure, welche jene Neutralisation bewirkten, vorhanden sein. — Es sind somit in

22,2937 ccm Normalschwefelsäure = 0,847515 Gramm H^2SO^4
in 1 „ „ = 0,03802 „ H^2SO^4.

Ausser dieser leichten und sicheren Einstellung, welche man eventuell 2 bis 3 mal ausführt, kann man auch die in je 10 ccm Normalschwefelsäure enthaltene Menge H^2SO^4 gewichtsanalytisch ermitteln und aus 3 bis 4 Bestimmungen dann das Mittel nehmen.

Eine so bereitete Normalschwefelsäure hält sich Jahre lang unverändert, wenn man dieselbe in 500 Gramm fassenden Gläsern, mit einem guten Kork verschlossen und mit Papier überbunden, im Keller aufbewahrt.

Die Ausführung der eigentlichen Ammoniakbestimmung ist entsprechend der gewichtsanalytischen auszuführen (s. S. 216), nur mit dem Unterschiede, dass man in einen der Kolben *c* oder *b* nicht Salzsäure, sondern aus der Schwefelsäurebürette 20 ccm Normalschwefelsäure einfliessen lässt. Nach Beendigung der Operation ist dann die Flüssigkeit aus den Kolben *b* und *c* in eine geräumige Porcellanschale zu giessen, dieselben natürlich ebenso wie das dazwischen befindlich gewesene Verbindungsrohr gut nachzuspülen, etwas Lackmus oder Rosolsäurelösung zuzusetzen und dann so viel Barytwasser zufliessen zu lassen, als zur Neutralisation erforderlich ist. Aus der hierzu verbrauchten Menge berechnet man dann die überschüssig gewesene Normalschwefelsäure, zieht diese von den ursprünglich angewendeten 20 ccm ab, findet so aus der

Differenz die zur Neutralisation des entwickelten Ammoniaks wirklich erforderlich gewesene Menge an Normalschwefelsäure und hieraus leicht letzteres selbst.

Angenommen, es seien 0,3886 Gramm Chlorammonium abgewogen; vorgelegt 20 ccm Schwefelsäure und zur Rücktitration des Ueberschusses seien 60,9 ccm Normalbarytwasser erforderlich gewesen.

5,72 ccm N.-Barytw. = 1 ccm N.-Schwefelsäure = 0,03802 Gramm H^2SO^4
60,9 „ „ = 0,4048 „ „ , da:

$$5,72 : 0,03802 = 60,9 : x;\ x = 0,4048.$$

Da in 20 ccm Normalschwefelsäure 20 × 0,03802 = 0,7604 Gramm H^2SO^4 enthalten sind, so sind durch das entwickelte Ammoniak neutralisirt worden:

$$0,7604 - 0,4048 = 0,3556 \text{ Gramm } H^2SO^4.$$

Nach der Gleichung:

$$\underset{98}{H^2SO^4} + \underset{34}{2\,NH^3} = (NH^4)^2SO^4$$

entsprechen 98 Thle. H^2SO^4 34 Thln. NH^3, jene 0,3556 Gramm H^2SO^4 werden also entsprechen 0,1234 Gramm NH^3:

$$98 : 34 = 0,3556 : x;\ x = 0,1234.$$

0,3886 Gramm NH^4Cl enthalten also 0,1234 Gramm NH^3, oder 31,75 Proc.:

$$0,3886 : 0,1234 = 100 : x;\ x = 31,75.$$

Hydroxylamin: $N\begin{cases}OH\\H\\H\end{cases}$.

Diese dem Ammoniak sehr ähnliche Base, welche nur in wässeriger Lösung und in Salzen bekannt ist, lässt sich auffassen als Ammoniak: NH^3, in dem ein Atom Wasserstoff durch Hydroxyl: OH, ersetzt ist. Dasselbe bildet sich durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf die meisten Oxyde des Stickstoffs, bei Gegenwart freier Säure, so z. B. aus Stickoxyd und Salpetersäure. Am reichlichsten erhält man es durch Einwirkung von Zink und verdünnter Salzsäure auf Salpetersäureäthyläther (s. organ. Theil).

Die Lösung der freien Base ist eine farblose, geruchlose, alkalische, stark reducirende Flüssigkeit, welche sich nur theilweise unzersetzt verflüchtigen lässt. Die Salze entstehen, ähnlich denen des Ammoniaks, durch directe Vereinigung mit Säuren.

Haloidverbindungen des Stickstoffs.

Die Zusammensetzung dieser leicht zersetzbaren, höchst explosiven Verbindungen ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt, jedenfalls leiten sie sich vom Ammoniak: NH^3, in der Weise ab, dass ein oder mehrere Atome Wasserstoff durch Chlor, Brom oder Jod ersetzt sind.

Chlorstickstoff, ein gelbliches Oel, entsteht bei Einwirkung von Chlor im Ueberschuss auf Ammoniak- oder Salmiaklösung; Bromstickstoff, ein dunkelrothes Oel, durch Einwirkung von Bromkalium auf Chlorstickstoff; Jodstickstoff, ein schwarzes Pulver, durch Zusammenbringen von Jod mit wässerigem oder alkoholischem Ammoniak.

Atmosphärische Luft.

Geschichtliches. Bis zu dem 17ten Jahrhundert, in dem zuerst durch Mayon die Zusammengesetztheit der Luft und das Vorhandensein des Sauerstoffs darin gemuthmaasst wurde, betrachtete man die atmosphärische Luft als ein Element.

Jedoch erst durch die Entdeckung des Stickstoffs durch Rutherford und die des Sauerstoffs durch Priestly und Scheele, sowie die Untersuchungen von Lavoisier und Cavendish ist die Natur und Zusammensetzung der Atmosphäre festgestellt.

Eigenschaften. Die unseren Planeten umgebende gasförmige Hülle, welche man als atmosphärische Luft oder Atmosphäre bezeichnet, besteht im Wesentlichen aus einem Gemisch von Stickstoff und Sauerstoff, neben kleinen Mengen von Wasserdampf, Kohlensäureanhydrid, kohlensaurem Ammonium, salpetrigsaurem Ammonium, salpetersaurem Ammonium, Chlornatrium und anderen Verbindungen. 100 Volume Luft enthalten durchschnittlich:

78,35 Vol. Stickstoff,
20,77 „ Sauerstoff,
0,84 „ Wasserdampf,
0,04 „ Kohlensäureanhydrid.

Das gegenseitige Verhältniss von Stickstoff zu Sauerstoff ist in der Atmosphäre auf allen Punkten der Erde, zu allen Jahres- und Tageszeiten nahezu unverändert gefunden worden, indem man im Mittel in 100 Volumtheilen trockner, kohlensäurefreier Luft 79 Volume Stickstoff (78,9 bis 79,1 Volume) und 21 Volume Sauerstoff (20,9 bis 21,1 Volume) ermittelte. Dem Gewichte nach sind in 100 Gewichtstheilen atmosphärischer Luft: 76,8 Gewichtstheile Stickstoff und 23,2 Gewichtstheile Sauerstoff vorhanden.

Sehr wechselnd dagegen ist der Gehalt der Atmosphäre an Wasserdampf, welcher durch die Verdunstung des Wassers der Flüsse und Meere bedingt wird. Die Menge desselben ist im Allgemeinen abhängig von der Temperatur und der herrschenden Windrichtung. Je höher die Temperatur der Luft ist, um so mehr kann sie an Wasserdampf aufnehmen und umgekehrt. Selten ist jedoch der Wassergehalt der Atmosphäre ein der obwaltenden Temperatur genau entsprechender, selten ist also eine vollständige Sättigung mit Wasserdampf vorhanden. Wird die Temperatur der Luft durch irgend welche Veranlassungen unter die Temperatur abgekühlt, bei welcher der vorhandene Wasserdampf als solcher bestehen kann, so wird das vorhandene Mehr als flüssiges oder festes Wasser ausgeschieden (Nebel, Wolken, Regen, Schnee).

Der Kohlensäuregehalt der Luft, welcher dem Athmungsprocesse der Menschen und Thiere, den Processen der Fäulniss, Verwesung und Verbrennung organischer Stoffe, sowie direct dem Erdinneren seinen Ursprung

verdankt, schwankt zwischen 3 und 5 Volumen Kohlensäureanhydrid: CO^2, auf 10 000 Volumen Luft, im Mittel also: 4 Volume auf 10 000 Volume. Auf hohen, vegetationslosen Bergen, sowie in Räumen, wo sich viele Menschen oder Thiere aufhalten, oder wo viel Leuchtgas oder andere kohlenstoffhaltige Stoffe verbrannt werden, ist die Luft bei weitem reicher an Kohlensäure. Eine gute Ventilation hat in letzteren Fällen eine für das Leben der Menschen und Thiere schädliche Anhäufung hieran zu verhindern.

Auch der Gehalt an Ammoniak, welches durch die Fäulniss stickstoffhaltiger organischer Körper erzeugt wird, ist in der Atmosphäre ein wechselnder. Dasselbe wird theilweise durch die vorhandene Kohlensäure gebunden, theils durch das fast immer in kleiner Menge vorhandene Ozon in salpetrigsaures Ammonium und Wasserstoffsuperoxyd verwandelt, deren Vorkommen in der Atmosphäre hierdurch eine Erklärung findet:

$$\underset{\text{Ammoniak}}{2NH^3} + \underset{\text{Ozon}}{4O^3} = \underset{\text{Salpetrigsaures Ammonium}}{NH^4NO^2} + \underset{\text{Wasserstoffsuperoxyd}}{H^2O^2} + \underset{\text{Sauerstoff}}{4O^2}$$

Ein Theil des so gebildeten salpetrigsauren Ammoniums wird dann durch weitere Oxydation in das ebenfalls in der Atmosphäre, besonders nach Gewittern, vorhandene salpetersaure Ammonium: NH^4NO^3, verwandelt.

Ausser flüchtigen, organischen Zersetzungsproducten, welche bei der Fäulniss und Verwesung organischer Stoffe erzeugt werden, und Stäubchen von Kochsalz, welche ihren Ursprung den grossen Flächen des Meeres verdanken, enthält die Atmosphäre Staubtheilchen, theils organischer, theils anorganischer Natur, von denen namentlich die organischen Stäubchen in mannigfacher Hinsicht von grosser Bedeutung sind. Dieselben enthalten nämlich stets Keime und Samen niederer pflanzlicher und thierischer Organismen, welche sich mit grosser Schnelligkeit entwickeln, sobald sie auf geeigneten Boden fallen und hierdurch zu Erregern von Gährungs-, Fäulniss- und anderen Zersetzungsprocessen werden. Von diesen Staubtheilchen lässt sich die Luft mittelst Filtration durch Baumwolle oder Asbest oder durch Glühen befreien.

Wie bereits oben erwähnt, ist die atmosphärische Luft trotz der nahezu constanten Zusammensetzung nur als ein Gemenge von Sauerstoff und Stickstoff und nicht als eine chemische Verbindung beider Gase zu betrachten. Die Gründe, welche hierfür sprechen, sind folgende:

1) In der Luft finden sich die Eigenschaften des Sauerstoffs und Stickstoffs, nur durch ihr gleichzeitiges Vorhandensein etwas modificirt, wieder und lassen sie sich daher auch mit grosser Leichtigkeit von einander trennen (z. B. durch Einbringen von Phosphor oder alkalischer Pyrogallussäurelösung).

2) Das Verhältniss von Sauerstoff und Stickstoff in der Atmosphäre entspricht genau keiner chemischen Verbindung. Die gefundene Zu-

sammensetzung der Luft nähert sich in gewichtlicher und auch in räumlicher Beziehung zwar der Formel N^4O, sie zeigt jedoch Abweichungen, welche über die Grenze der Beobachtungsfehler hinausliegen. Die Formel N^4O verlangt 4 Volume Stickstoff und 1 Volum Sauerstoff oder 77,77 Gewichtstheile Stickstoff und 22,23 Sauerstoff, während die nach den verschiedensten Methoden ausgeführten zahlreichen Luftanalysen im Mittel 79 Volume Stickstoff auf 21 Volume Sauerstoff oder 76,8 Gewichtstheile Stickstoff auf 23,2 Gewichtstheile Sauerstoff ergaben.

3) Lässt man Luft durch eine dünne Kautschukplatte in einen luftleeren Raum eintreten, so diffundirt bei weitem mehr Sauerstoff als Stickstoff, so dass das Mengenverhältniss beider Gase ein wesentlich anderes wird.

4) Schüttelt man die Luft mit Wasser oder lässt man sie längere Zeit damit in Berührung, so löst es eine gewisse Menge davon auf. Die darin gelöste Luft hat jedoch eine ganz andere Zusammensetzung als die der Atmosphäre, indem in 100 Volumen derselben 65,1 Volume Stickstoff und 34,9 Volume Sauerstoff vorhanden sind. Diese Erscheinung findet nur in dem Umstande eine Erklärung, dass das Wasser den darin löslicheren Bestandtheil, den Sauerstoff, aus jenem Gemenge von Sauerstoff und Stickstoff in reichlicher Menge aufnimmt.

Physikalische Eigenschaften. Die Atmosphäre ist ein farb-, geruch- und geschmackloses, bei sehr niederer Temperatur und sehr hohem Drucke condensirbares Gas, welches nur in sehr dicken Schichten blau gefärbt erscheint. Sie hat das specifische Gewicht 14,43 ($H = 1$) und ist 773 mal leichter als flüssiges Wasser, 10513,5 mal leichter als Quecksilber. 1 Liter Luft wiegt bei 0^0 und 760 mm Druck 1,293 Gramm. Die Luft übt vermöge ihrer Schwere auf die Erdoberfläche, sowie auf alle Körper, welche sich darauf befinden, einen Druck aus. Derselbe wird gemessen mittelst des Barometers. Mittelst dieses Instrumentes hat man ermittelt, dass der jährliche mittlere Druck, welchen die Atmosphäre an der Meeresfläche ausübt, gleich ist dem Drucke einer Quecksilbersäule von 760 mm Höhe. Da ein Cubikcentimeter Quecksilber 13,596 Gramm wiegt, so muss der Druck, den die atmosphärische Luft auf einen Quadratcentimeter Fläche ausübt, gleich sein $76 \times 13,596 = 1033,3$ Gramm, mithin der auf einen Quadratmeter Fläche lastende Druck 10 333 Kilogramm betragen.

Je höher man sich über die Meeresoberfläche erhebt, um so mehr nimmt die Dichtigkeit der Luft und damit auch der durch dieselbe bedingte Druck ab. Es wird in Folge dessen auch die Quecksilbersäule des Barometers um so mehr sinken, je höher man sich über der Meeresoberfläche befindet. Nach genauen Ermittelungen sinkt dieselbe um ungefähr 1 Centimeter für jede 100 Meter, welche man emporsteigt. Nimmt aber die Dichtigkeit der Atmosphäre mit ihrer Höhe ab, so muss man naturgemäss auch eine Grenze derselben annehmen. Dieselbe liegt in einer Höhe von 10 Meilen, wo der Berechnung nach die Luft so verdünnt ist, dass man hier die Grenze der wahrnehmbaren Dichtigkeit an-

nehmen kann. Das Gesammtgewicht der Atmosphäre ist zu 5 Trillionen Kilogramm berechnet worden.

Soll das bei irgend einem Barometerstande gemessene Volum der Luft oder das eines beliebigen anderen Gases auf Normalbarometerstand von 760 mm reducirt werden, so geschieht dies unter Zugrundelegung des Mariotte'schen Gesetzes, nach welchem die Volume der Gase umgekehrt proportional sind dem Drucke, welcher auf ihnen lastet (vergl. S. 94).

Einige Beispiele mögen dies erläutern:

1) Welchem Volume entsprechen bei 760 mm Baromerstand 1000 Volume Luft, bei 750 mm Druck gemessen?

$$760 : 750 = 1000 : x$$

$$x = \frac{750 \times 1000}{760} = 986{,}8 \text{ Volumen bei } 760 \text{ mm B.}$$

2) Welchem Volume entsprechen bei 760 mm B. 1000 ccm Luft, bei 765 mm B. gemessen?

$$760 : 765 = 1000 : x$$

$$x = \frac{765 \times 1000}{760} = 1006{,}6 \text{ ccm bei } 760 \text{ mm B.}$$

3) Welchem Volume entsprechen bei 750 mm B. 1000 ccm Luft, bei 760 mm B. gemessen?

$$750 : 760 = 1000 : x$$

$$x = \frac{1000 \times 760}{750} = 1013{,}3 \text{ ccm bei } 750 \text{ mm B.}$$

4) Wenn 1000 ccm Luft bei 760 mm B. 1,293 g wiegen, wie viel wiegen dann 1000 ccm bei 750 mm B.?

Nach Beispiel 3) entsprechen 1000 ccm Luft bei 760 mm B. 1013,3 ccm bei 750 mm B. und ergiebt sich somit:

$$1013{,}3 : 1000 = 1{,}293 : x$$

$$x = \frac{1000 \times 1{,}293}{1013{,}3} = 1{,}276 \text{ g.}$$

Da jedoch die Volume der Gase nicht allein auf Normalbarometerstand von 760 mm reducirt werden, sondern auch auf Normaltemperatur von 0^0, so ist auch dem Einflusse, welchen die Temperatur auf die Gasvolume ausübt, Rechnung zu tragen. Dies geschieht unter Berücksichtigung des Ausdehnungscoefficienten, welcher, wie S. 60 erörtert, für alle Gase pro 1^0 C. $1/_{273}$ oder 0,003665 im Mittel beträgt, und des Gay-Lussac'schen Gesetzes, wonach das Volum der Gase direct proportional der Temperatur ist.

Einige Beispiele mögen die Reduction eines Gasvolums auf Normaltemperatur oder eine beliebige andere Temperatur erläutern:

1) 1000 ccm Luft bei 20^0, wie viel betragen sie bei 0^0?

273 Volume Luft von 0^0 betragen bei 20^0 273 + 20 Volume, es ergiebt sich also:

$$(273 + 20) : 273 = 1000 : x$$

$$x = \frac{273 \times 1000}{293} = 931{,}7 \text{ ccm bei } 0^0.$$

2) 1000 ccm Luft bei -10^0, wie viel betragen sie bei 0^0?

273 Volume von 0^0 entsprechen 273 — 10 Volumen von — 10^0, es ergiebt sich somit:

$$(273 - 10) : 273 = 1000 : x$$

$$x = \frac{273 \times 1000}{263} = 1038 \text{ ccm bei } 0^0.$$

3) 1000 ccm Luft bei + 20^0, wie viel betragen sie bei + 100^0?

$$(273 + 20) : (273 + 100) = 1000 : x$$

$$x = \frac{373 \times 1000}{293} = 1273 \text{ ccm bei } 100^0.$$

4) 1000 ccm Luft bei 100^0, wie viel betragen sie bei + 20^0?

$$(273 + 100) : (273 + 20) = 1000 : x$$

$$x = \frac{293 \times 1000}{373} = 785{,}5 \text{ ccm bei } + 20^0.$$

5) 1000 ccm Luft wiegen bei 0^0 1,293 Gramm, wie viel wiegen 1000 ccm bei + 20^0?

Nach Beispiel 1) entsprechen 1000 ccm von 20^0 931,7 ccm von 0^0, es ergiebt sich also:

$$1000 : 931{,}7 = 1{,}293 : x$$

$$x = \frac{931{,}7 \times 1{,}293}{1000} = 1{,}2047 \text{ Gramm.}$$

Soll bei der Reduction eines Gasvolums gleichzeitig Barometerstand und Temperatur berücksichtigt werden, so ist dies nach vorstehenden Beispielen ebenfalls leicht zu bewirken, indem man zunächst den Barometerstand berücksichtigt und das danach reducirte Volum dann noch nach der Temperatur normirt. Z. B.: 1000 ccm Wasserstoff wiegen bei 0^0 und 760 mm B. 0,0896 g, wie viel wiegen 1000 ccm bei + 10^0 und 750^0 mm B.?

1) $$760 : 750 = 1000 : x$$

$$x = \frac{750 \times 1000}{760} = 986{,}8 \text{ ccm.}$$

1000 ccm Wasserstoff bei 750 mm B. sind somit gleich 986,8 ccm bei 760 mm B.

2) $$(273 + 10) : 273 = 986{,}8 : x$$

$$x = \frac{986{,}8 \times 273}{283} = 951{,}9 \text{ ccm.}$$

1000 ccm Wasserstoff bei 750 mm B. und + 10^0 sind also gleich 951,9 ccm bei 760 mm B. und 0^0.

3) $$1000 : 951{,}9 = 0{,}0896 : x$$

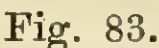
$$x = 0{,}08529.$$

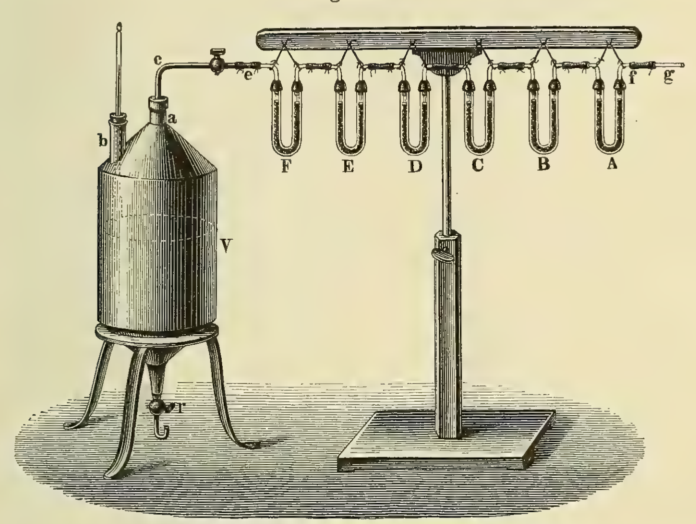
1000 ccm Wasserstoff wiegen bei + 10^0 und 750 mm B. 0,08529 g.

Analyse der Luft. Um den Gehalt an Feuchtigkeit in der Atmosphäre zu bestimmen, bedient man sich entweder der sogenannten Feuchtigkeitsmesser, Hygrometer, von denen das Daniell'sche und August'sche, worüber in Lehrbüchern der Physik nachzuschlagen ist, die bekanntesten sind, oder man bestimmt dieselbe gleichzeitig mit dem Kohlensäureanhydrid gewichtsanalytisch. Zu diesem Behuf saugt man ein grösseres, genau dem Volum nach bekanntes Quantum Luft — 50 bis 100 Liter — vermittelst eines Aspirators (*V*) durch ein System U-förmiger Röhren, von denen *A*, *B*, *E* und *F* mit Bimssteinstücken,

welche mit concentrirter Schwefelsäure getränkt sind, oder mit geschmolzenem Chlorcalcium, *C* und *D* aber mit Bimssteinstücken, die mit starker Kalilauge imprägnirt sind, gefüllt werden (Fig. 83). Die beiden Röhren *A* und *B* werden zusammen gewogen, ebenso *C*, *D* und *E*. Das Rohr *F* dient nur, um den aus dem Aspirator diffundirenden Wasserdampf abzuhalten.

Füllt man das seinem Inhalte nach genau bekannte Gefäss *V* mit Wasser und lässt dasselbe durch Oeffnen des Hahnes *r* langsam ausfliessen, so wird ein dem ausfliessenden Wasser gleiches Volum Luft durch die gewogenen Röhren


Fig. 83.



gesogen. Die Gewichtszunahme von *A* und *B* nach Beendigung des Versuches entspricht dann der Menge des Wassers, welche in dem durchgesogenen Luftvolum enthalten war, die Gewichtszunahme von *C*, *D* und *E* dem Gehalte an Kohlensäureanhydrid.

Das durch die Apparate hindurch gesogene Luftvolum ist alsdann noch auf Normaltemperatur: 0^0, und auf Normalbarometerstand: 760 mm, zu reduciren.

Der Kohlensäuregehalt der Luft kann auch leicht auf maassanalytischem Wege gefunden werden, wenn man eine grössere, dem Volum nach bekannte Menge Luft durch ein abgemessenes Quantum Barytwasser von bekanntem Gehalt hindurch leitet, das unverändert gebliebene Barythydrat, nachdem man das gebildete kohlensaure Baryum hat absetzen lassen, mit Normaloxalsäurelösung ermittelt und dann aus der Differenz die Menge des Kohlensäureanhydrids berechnet.

An Normallösungen sind hierzu erforderlich das auf S. 120 beschriebene Barytwasser und die auf dasselbe eingestellte Oxalsäurelösung. Behufs Ausführung der Bestimmung bringt man in ein circa 1 Meter langes, horizontal aufgestelltes Rohr (Fig. 84 a. folg. S.) aus der Barytwasserbürette 100 ccm Normalbarytwasser und saugt durch dasselbe mittelst eines, seinem Inhalte nach genau bekannten, an der zweiten Waschflasche angebrachten Aspirators einen langsamen Luftstrom (50 bis 100 Liter) hindurch. Als Aspirator kann ein mit

Wasser gefüllter Gasometer, dessen Inhalt man langsam ausfliessen lässt, Verwendung finden. Die beiden Waschflaschen enthalten ebenfalls Barytwasser, um zu controlliren, ob alle Kohlensäure in dem Horizontalrohr absorbirt ist. Nach beendetem Hindurchleiten giesst man das Barytwasser in einen hohen, gut verschliessbaren Cylinder, lässt das gebildete kohlensaure Baryum absetzen, hebt vorsichtig mit der Pipette 50 ccm des vollkommen geklärten Barytwassers ab und titrirt es schnell, nach dem Hinzufügen von etwas Rosolsäure, mit Oxalsäurelösung in einer Kochflasche zurück. Aus der Menge der jetzt weniger, als bei der Titration des ursprünglichen Barytwassers gebrauchten Oxalsäure, lässt sich leicht die durch das vorhanden gewesene Kohlensäureanhydrid ausgeschiedene Menge von Barythydrat und hieraus das Kohlensäureanhydrid selbst berechnen.

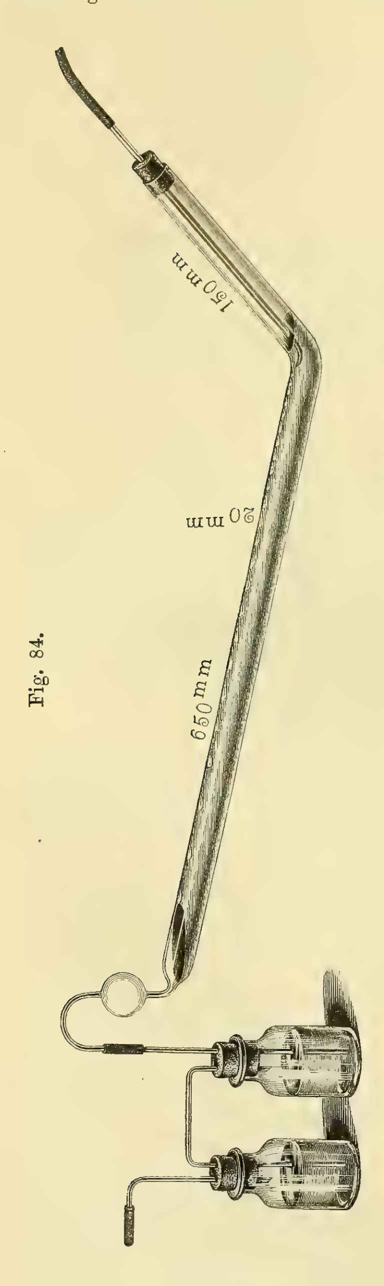


Fig. 84.

Angenommen, die Oxalsäurelösung enthalte, wie S. 121 erörtert, 8,981 g $\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix} + 2\,H^2O$ im Liter und es entsprächen 10 ccm davon 9,8 ccm Barytwasser. Angewendet seien 100 ccm Barytwasser; hindurchgeleitet 50 Liter Luft; zur Rücktitration nach dem Absetzen 50 ccm Barytwasser genommen und diese haben noch 30,32 ccm Oxalsäurelösung zur Neutralisation erfordert.

Wäre durch das Barytwasser keine Luft geleitet worden, so hätten jene

$$50 \text{ ccm} = \frac{50 \times 10}{9,8} \text{ ccm} = 51,02 \text{ ccm}$$

Oxalsäurelösung zur Neutralisation gebraucht, es sind aber nur 30,32 ccm dazu nöthig gewesen, mithin muss eine: $51,02 - 30,32 = 20,7$ ccm Oxalsäurelösung entsprechende Menge von Barytwasser durch Kohlensäureanhydrid in ausgeschiedenes kohlensaures Baryum verwandelt sein, nämlich 20,286 ccm:

$$10 : 9,8 = 20,7 : x$$
$$x = 20,286$$

9,8 ccm Barytwasser enthalten aber (s. S. 121) 0,1219 g $Ba\begin{Bmatrix}OH\\OH\end{Bmatrix}$, jene 20,286 ccm werden also enthalten 0,2523 g:

$$9,8 : 0,1219 = 20,286 : x$$
$$x = 0,2523$$

Nach der Gleichung:

$Ba(OH)^2$	+	CO^2	=	$BaCO^3$	+	H^2O
Barythydrat		Kohlensäure-anhydrid		Kohlensaures Baryum		Wasser
171		44				

entsprechen 171 g Barythydrat 44 g Kohlensäureanhydrid, jenen 0,2523 g werden also 0,0649 g entsprechen:

$$171 : 44 = 0{,}2523 : x$$
$$x = 0{,}0649$$

50 Liter Luft enthalten somit $2 \times 0{,}0649 = 0{,}1298$ g Kohlensäureanhydrid, da nur die Hälfte der ursprünglich angewendeten 100 ccm Barytwasser zur Titration gebracht war.

Das Volum von 50 Liter Luft ist schliesslich noch auf Normalbarometerstand und Normaltemperatur nach der Formel:

$$V_1 = \frac{V\,(B - t)}{760\,(1 + 0{,}003665 \times T)},$$

worin V das gemessene Volum,

V_1 das bei Normalbarometerstand und 0^0 gesuchte Volum,

t die Tension des Wasserdampfes bei der obwaltenden Temperatur (s. S. 104),

T die Temperatur, B den Barometerstand und 0,003665 den Ausdehnungscoefficienten der Gase (s. S. 60).

bezeichnet, zu reduciren.

Angenommen, es seien die 50 Liter Luft bei 750 mm B. und bei 15^0 gemessen, so ergäbe sich das Volum bei 0^0 und 760 mm B. als:

$$\frac{50000\,(750 - 12{,}7)}{760\,(1 + 0{,}003665 \times 15)} = \frac{36865000}{801{,}78} = 45978{,}9 \text{ ccm.}$$

45978,9 ccm Luft bei 0^0 und 760 mm B. enthalten somit 0,1298 g Kohlensäureanhydrid.

Um nun die gefundene Gewichtsmenge an Kohlensäureanhydrid dem Volumen nach auszudrücken, ist zu berücksichtigen, dass 1000 ccm Kohlensäureanhydrid bei 0^0 und 760 mm B. 1,9712 g wiegen:

$$1{,}9712 : 1000 = 0{,}1298 : x$$
$$x = 65{,}8 \text{ ccm.}$$

45978,9 ccm Luft enthalten somit bei 0^0 und 760 mm B. 65,8 ccm Kohlensäureanhydrid, oder 10000 ccm 14,31 ccm.

Um sich von der Beschaffenheit der Luft, namentlich bezüglich des Kohlensäuregehaltes, auf einfache Weise zu überzeugen, verfährt man nach G. Lunge in folgender Weise:

Die zu prüfende Luft wird in sechs Pulverflaschen, welche mit einem Kork gut verschlossen werden können und 450, 350, 300, 250, 200, 150 ccm fassen, hineingebracht, indem man mittelst eines kleinen Blasebalgs einige Mal in dieselben hineinbläst. Die Flaschen sind zuvor mit etwas Essig auszuspülen und dann vollkommen zu trocknen. In die kleinste Flasche bringt man alsdann mit einer Pipette 15 ccm frisches, klares Kalkwasser, schliesst dieselbe mit dem Stopfen und schüttelt tüchtig um. Entsteht hierbei keine Trübung, so geht man zur nächst grösseren Flasche über, und so weiter, bis eine deutliche Trübung entstanden ist. Um dieselbe besser beurtheilen zu können, klebt man ein kleines Stückchen gummirtes Papier an die Seitenwand der Flasche und zwar da, wo sie noch mit Flüssigkeit gefüllt ist. Sieht man ein auf der Innenseite des Papieres mit Bleistift gemachtes Kreuz nicht mehr, so ist die ausreichende Trü-

bung erzielt. Um das Aussehen einer derartigen, eben auftretenden Trübung im Voraus kennen zu lernen, mache man das Experiment mehrmals mit der grössten Flasche in freier Luft, wo dann die Erscheinung eben eintreten wird, da dieselbe 4 bis 5 Volume Kohlensäureanhydrid in 10 000 Volumen Luft enthält. Bei Zimmerluft wird meistens in der zweiten Flasche (350 ccm) Trübung eintreten und so ein Gehalt von etwa 7 Vol. CO^2 in 10 000 Vol. Luft angezeigt. Eine Trübung in der dritten Flasche (300 ccm) zeigt etwa 8 Vol. CO^2, in der vierten (250 ccm) etwa 10 Vol. CO^2, in der fünften (200 ccm) etwa 12 Vol. CO^2 und in der sechsten (150 ccm) mindestens 16 Vol. CO^2 in 10 000 Vol. Luft an. Letzterer Gehalt würde ein ganz unstatthafter sein.

Um das Volumverhältniss zwischen Sauerstoff und Stickstoff in der atmosphärischen Luft zu ermitteln, bedient man sich des in Fig. 85 abgebildeten, genau kalibrirten Hofmann'schen Eudiometers, in welches man eine gewisse, dem Volum nach genau gemessene Menge Luft bringt. Hierzu fügt man etwas mehr als die Hälfte davon an Wasserstoffgas, liest wieder das Volum genau ab und lässt dann den elektrischen Funken durchschlagen. Da sich hierbei der Sauerstoff mit seinem doppelten Volume Wasserstoff zu Wasser verbindet, so muss der dritte Theil der beobachteten Volumverminderung dem Volume des

Fig. 85.

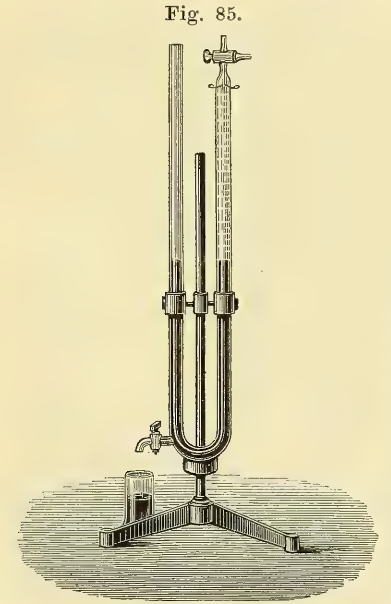
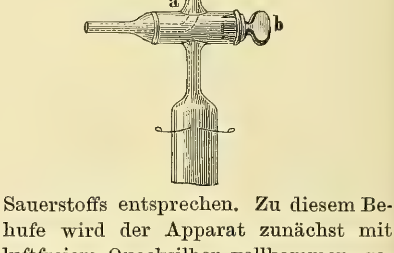


Fig. 86.



Sauerstoffs entsprechen. Zu diesem Behufe wird der Apparat zunächst mit luftfreiem Quecksilber vollkommen gefüllt, sodann der Abflusshahn geöffnet und durch das ausfliessende Quecksilber durch den ebenfalls geöffneten oberen Hahn ein gewisses, von Feuchtigkeit und Kohlensäureanhydrid zuvor befreites Volum Luft eingesogen.

Sobald 15 bis 20 ccm Luft eingetreten sind, schliesst man den Abflusshahn und ebenfalls den oberen, mit einer seitlichen Bohrung versehenen Hahn (Fig. 86). Durch die Spitze *a* lässt man alsdann getrocknetes Wasserstoffgas eintreten und selbiges einige Zeit durch die seitliche Oeffnung des Hahnes wieder austreten, um alle in dem verbindenden Kautschukschlauche und dem Hahne selbst befindliche Luft auszutreiben. Ist dies geschehen, so lässt man durch halbe Drehung des Hahnes das Gas in das Eudiometer eintreten (etwas mehr als die Hälfte des Luftvolumens), und zwar unter gleichzeitigem Ablassen von Quecksilber aus dem unteren Hahne, schliesst hierauf beide Hähne und bringt durch Ablassen oder Zugiessen von Quecksilber das Niveau in beiden Schenkeln auf gleiche Höhe. Ehe man die Verpuffung vornimmt, ist der auf dem Gasgemische lastende Druck zu vermindern, um den dabei verursachten Stoss möglichst abzu-

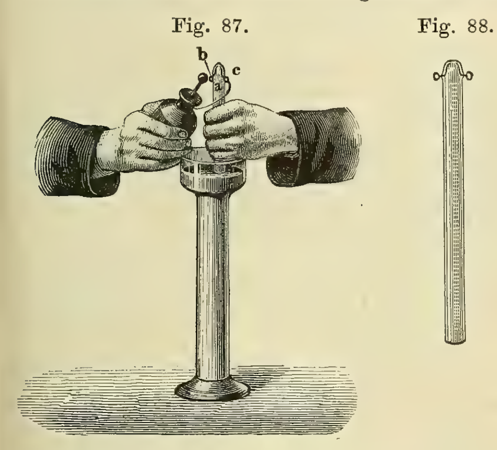
schwächen. Zu diesem Behufe verschliesst man den offenen Schenkel des Eudiometers luftdicht mit einem Kork und vermindert den Druck durch Ablassen von Quecksilber. Nach vollzogener Verpuffung durch den elektrischen Funken, welchen man durch die unterhalb des oberen Hahnes eingeschmolzenen Platindrähte schlagen lässt, und vollständiger Abkühlung wird der Stopfen vorsichtig entfernt und durch Eingiessen von Quecksilber in den offenen Schenkel das Niveau auf beiden Seiten genau ins Gleichgewicht gebracht. Aus der Volumverminderung ist dann leicht die Menge des Sauerstoffs zu berechnen.

Angenommen, man habe zu 20 ccm Luft 15 ccm Wasserstoff hinzutreten lassen, nach dem Verpuffen seien 22,7 ccm geblieben, so sind also 35 — 22,7 = 12,3 ccm des ursprünglichen Volums in Wasser verwandelt worden. Da aber das Wasser durch Vereinigung von 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff entsteht, so waren in jenen 12,3 ccm 8,2 ccm Wasserstoff und 4,1 ccm Sauerstoff. Es müssen also in jenen 20 ccm Luft 4,1 ccm Sauerstoff und 20 — 4,1 = 15,9 ccm Stickstoff enthalten gewesen sein.

Bei genauen Bestimmungen sind die abgelesenen Volume auf 0^0 und 760 mm Druck zu reduciren und ist auch die Tension des gebildeten Wasserdampfes zu berücksichtigen (S. 104).

Die Verpuffung von Luft und Wasserstoff kann auch in dem durch Fig. 87 und 88 illustrirten Eudiometer vorgenommen werden, in welchem die betreffenden Volume erst dann abzulesen sind, nachdem dasselbe in dem mit Quecksilber gefüllten Cylinder soweit eingetaucht ist, dass das Quecksilber aussen und innen gleich hoch steht.

Fig. 87. Fig. 88.



Auch durch Einbringen von feuchtem Phosphor oder alkalischer Pyrogallussäurelösung in ein über Quecksilber abgesperrtes, gemessenes Volum Luft, lässt sich der Sauerstoff leicht daraus entfernen, und so das Volum des zurückbleibenden Stickstoffs sich nach Reduction desselben, ebenso wie das des ursprünglichen Luftvolums, auf Normaldruck und Normaltemperatur, ermitteln.

Sauerstoff- und Sauerstoff-Wasserstoffverbindungen des Stickstoffs.

Der Stickstoff verbindet sich mit dem Sauerstoff in fünf verschiedenen Verhältnissen:

N^2O: Stickoxydul oder Stickstoffmonoxyd,
NO: Stickoxyd oder Stickstoffdioxyd,
N^2O^3: Salpetrigsäureanhydrid oder Stickstofftrioxyd,
NO^2 u. N^2O^4: Untersalpetersäure oder Stickstofftetroxyd,
N^2O^5: Salpetersäureanhydrid oder Stickstoffpentoxyd.

Von diesen Oxyden leiten sich drei Säuren ab:

HNO: Untersalpetrige Säure,
HNO^2: Salpetrige Säure,
HNO^3: Salpetersäure.

Die Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs lassen sich bei der geringen Affinität dieses Elementes nur schwierig direct darstellen. Kleine Mengen von Untersalpetersäure entstehen bei dem Hindurchschlagen elektrischer Funken durch ein trocknes Gemisch aus Stickstoff und Sauerstoff, kleine Mengen von Salpetersäure, wenn das Gasgemisch feucht ist. Dagegen lassen sich diese Verbindungen leicht auf indirectem Wege, besonders aus der Salpetersäure, welche als das Ausgangsmaterial für alle Sauerstoff- und Sauerstoff-Wasserstoffverbindungen des Stickstoffs zu betrachten ist, darstellen.

Salpetersäure: HNO^3.

(H : 1,58, N : 22,22, O : 76,2) oder (N^2O^5 : 85,71, H^2O : 14,29.)

Geschichtliches. Die Salpetersäure wurde bereits im 8ten Jahrhundert von Geber durch Destillation von Salpeter mit Alaun oder Kupfervitriol bereitet, eine Darstellungsmethode, welche bis in das 17te Jahrhundert, wo Glauber die Bereitung derselben aus Salpeter und Schwefelsäure gelehrt haben soll, Anwendung fand. Ihre Zusammensetzung und Constitution ist erst durch die Untersuchungen von Lavoisier: 1776, und Cavendish: 1784, aufgeklärt worden.

Vorkommen. In freiem Zustande findet sich die Salpetersäure in der Natur nicht, dagegen sehr verbreitet in Verbindung mit Kalium, Natrium, Ammonium, Calcium und Magnesium.

Bildung. Wie bereits erwähnt, entsteht Salpetersäure, wenn man elektrische Funken durch ein feuchtes Gemisch aus Stickstoff und Sauerstoff schlagen lässt. Die Ausbeute wird erhöht durch die Anwesenheit einer starken Base, z. B. Kalihydrat, welche die gebildete Salpetersäure zu einem salpetersauren Salze bindet. Ein ähnlicher Process vollzieht sich in der Luft durch die elektrischen Entladungen. Auch bei der Verpuffung von Knallgas in der Luft, sowie dem Verbrennen von Wasserstoff in Sauerstoff, unter Zuleitung von Luft, entstehen kleine Mengen von Salpetersäure. Ja sogar bei jeder Verbrennung, bei jeder Oxydation, welche sich in der Atmosphäre vollzieht, wird salpetrigsaures Ammonium gebildet, welches unter der Einwirkung von Ozon allmälig in salpetersaures Salz übergeführt wird. Noch leichter als der freie Stickstoff wird der Stickstoff des Ammoniaks in salpetrige Säure und Salpetersäure durch den Einfluss elektrischer Entladungen, die Einwirkung ozonisirten Sauerstoffs, sowie durch Oxydation bei Gegenwart basischer Verbindungen übergeführt. Auf letzterem Processe beruht die Bildung salpetersaurer

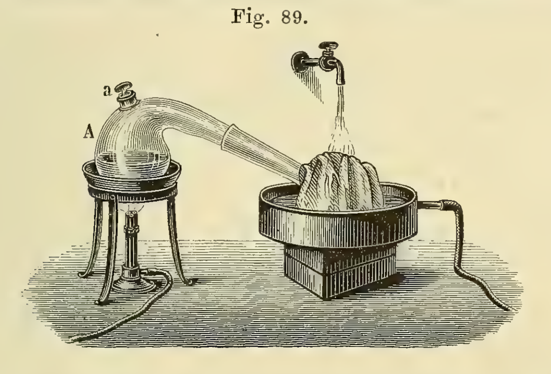
Salze durch Fäulniss stickstoffhaltiger, organischer Stoffe bei Gegenwart von starken Basen, indem das hierbei zunächst gebildete Ammoniak unter diesen Bedingungen sich zu Salpetersäure oxydirt, welche von den vorhandenen Basen zu salpetersaurem Salz gebunden wird. (Salpeterplantagen.)

Darstellung. Die reine Salpetersäure, HNO^3, oder das sogenannte Salpetersäurehydrat wird erhalten durch Destillation von 12 Thln. vollständig getrocknetem salpetersaurem Kalium mit 13 Thln. concentrirtester Schwefelsäure in dem durch Fig. 89 veranschaulichten Apparate:

KNO^3	+	H^2SO^4	=	$KHSO^4$	+	HNO^3
Salpetersaures Kalium		Schwefelsäure		Saures schwefelsaures Kalium		Salpetersäure

Die so erhaltene Flüssigkeit enthält neben Salpetersäure noch durch weitere Zersetzung entstandene, dieselbe gelb färbende Untersalpetersäure, sowie kleine

Fig. 89.



Mengen von Wasser. Will man die Säure davon befreien, so destillirt man dieselbe nochmals, nachdem man sie zuvor mit einem gleichen Volum concentrirter Schwefelsäure gemischt hat, und leitet schliesslich durch das auf 30 bis 40^0 erwärmte Destillat einen trocknen Luftstrom bis zur vollständigen Entfärbung.

Eigenschaften. Die so bereitete, vollkommen wasserfreie Salpetersäure ist eine farblose, an der Luft rauchende, stark ätzende Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1,55 bei 15^0. Sie siedet bei 86^0 und wird bei -40^0 bis 50^0 fest. Bei der Destillation, ja sogar bei gewöhnlicher Temperatur im Sonnenlichte, erleidet die Säure eine theilweise Zersetzung:

$2\,HNO^3$	=	$2\,NO^2$	+	H^2O	+	O
Salpetersäure		Untersalpetersäure		Wasser		Sauerstoff

und nimmt in Folge dessen eine mehr oder minder gelbrothe Farbe an. Diese leichte Zersetzbarkeit der Salpetersäure in Sauerstoff und niedere Oxydationsstufen des Stickstoffs macht dieselbe zu einem der kräftigsten Oxydationsmittel. Bringt man daher leicht oxydirbare Körper mit Salpetersäure zusammen, so tritt häufig schon in der Kälte, schneller durch

Erwärmen eine energische Einwirkung ein, indem sie einen Theil ihres Sauerstoffs abgiebt und so in niedere Oxydationsstufen des Stickstoffs, welche sich meist durch Entwickelung rother Dämpfe bemerkbar machen, zerfällt. Die Menge des dabei abgegebenen Sauerstoffs ist abhängig von der Natur des zu oxydirenden Körpers, der Concentration der Säure und der Temperatur, so dass, je nach den obwaltenden Bedingungen, NO^2, N^2O^3, NO, N^2O, ja sogar Stickstoff oder Ammoniak gebildet werden. Von den Metallen werden nur Gold, Platin, Iridium, Rhodium, Ruthenium nicht angegriffen, die übrigen lösen sich entweder als salpetersaure Salze, oder werden in unlösliche Oxyde verwandelt. (Zinn, Antimon.) Wegen der Eigenschaft der Salpetersäure, gewisse Metalle zu lösen, andere dagegen nicht, bezeichnet man dieselbe auch als Scheidewasser. — Scheidung von Gold und Silber. — Auch die organischen Verbindungen werden von der Salpetersäure angegriffen und je nach der Natur derselben, der Concentration der Säure, der dabei obwaltenden Temperatur mehr oder minder tief greifend verändert. So werden gewisse organische Farbstoffe durch die oxydirende Wirkung der Salpetersäure zerstört und dadurch entfärbt; andere Verbindungen, namentlich die stickstoffhaltigen Eiweisskörper, zu denen auch die menschliche und thierische Haut zählt, intensiv gelb gefärbt, durch Bildung gelber Xanthoproteïnsäure. Wieder andere werden in der Weise verändert, dass ein Theil des Wasserstoffs als Wasser austritt und an Stelle desselben der Rest der Salpetersäure: NO^2, die sogenannte Nitrogruppe, eintritt und so Verbindungen entstehen, welche meistens in hohem Maasse explosiv sind und als Nitroverbindungen bezeichnet werden. (Nitroglycerin, Schiessbaumwolle etc.)

Die wasserfreie Salpetersäure zieht mit Begierde Wasser aus der Atmosphäre an und mischt sich mit demselben in allen Verhältnissen zu Flüssigkeiten, welche man als verdünnte Salpetersäure bezeichnet und welche die Eigenschaften der concentrirten in entsprechend schwächerem Maasse besitzen (s. unten). Bei der Mischung der concentrirten Säure mit Wasser macht sich Entwickelung von Wärme und Contraction des Volums bemerkbar, namentlich wenn 1 Molecül der Säure mit 3 Molecülen Wasser zusammenkommt. Unterwirft man eine verdünnte Salpetersäure der Destillation, so beobachtet man ähnliche Erscheinungen, wie bei den Haloidwasserstoffsäuren. Wird die mit wenig Wasser gemischte Säure destillirt, so geht zunächst stärkere Säure über und wasserreichere bleibt zurück. Unterwirft man dagegen eine mit viel Wasser verdünnte Säure der Destillation, so geht anfänglich fast reines Wasser über und eine stärkere Säure bleibt zurück. In beiden Fällen resultirt schliesslich eine bei 122^0 siedende, 68 Proc. HNO^3 enthaltende Säure vom specifischen Gewicht 1,414 bei $15,5^0$.

Die Salpetersäure ist eine starke einbasische Säure, deren Salze als Nitrate bezeichnet werden. Dieselben entstehen durch Auflösen der Metalle, Oxyde, Hydroxyde oder kohlensauren Verbindungen in Salpeter-

säure. In Wasser sind dieselben mit Ausnahme einiger basischer Salze leicht löslich, einige sind sogar zerfliesslich.

Durch Glühen werden die Nitrate ausnahmslos zersetzt und zwar werden die der Alkalien zunächst in Sauerstoff und salpetrigsaures Salz:

$$KNO^3 = O + KNO^2$$

Salpetersaures Kalium — Sauerstoff — Salpetrigsaures Kalium,

die der alkalischen Erden und Metalle in Oxyde, unter Entwickelung rother Dämpfe, zerlegt:

$$Ba\begin{matrix}NO^3\\NO^3\end{matrix} = BaO + 2\,NO^2 + O$$

Salpetersaures Baryum — Baryumoxyd — Untersalpetersäure — Sauerstoff

Bei höherer Temperatur wirken daher die Nitrate ebenfalls als Oxydationsmittel.

Erkennung. Die Erkennung der freien, nicht zu verdünnten Salpetersäure lässt sich durch Erwärmen mit etwas Kupfer bewirken, welches sich darin mit blauer Farbe, unter Entwickelung braunrother Dämpfe, die besonders bemerkbar sind, wenn man von oben in das Reagenzglas gegen einen weissen Hintergrund sieht, auflöst. Nitrate mit schwefelsaurem Kupfer gemischt und trocken im Reagenzglas erhitzt, oder ihre concentrirte Lösung mit Schwefelsäure und Kupfer erwärmt, zeigen dieselbe Erscheinung. Auch durch Verdunstung einer sehr verdünnten, Salpetersäure enthaltenden Flüssigkeit in einem Porcellanschälchen auf dem Wasserbade, nachdem man in dieselbe einen Faden Wolle oder Seide gebracht hat, lässt sich an der Gelbfärbung der letzteren, welche namentlich nach dem Befeuchten mit Ammoniak hervortritt, die freie Salpetersäure erkennen.

Um ferner Salpetersäure oder ein Nitrat nachzuweisen, versetzt man die betreffende Lösung zunächst mit etwas Eisenvitriollösung und alsdann vorsichtig mit einem gleichen Volume concentrirter Schwefelsäure, welche man an der Wand des Reagenzglases derartig herabfliessen lässt, dass zwei Flüssigkeitsschichten entstehen. Bei Anwesenheit von Salpetersäure entsteht eine braune Zone an der Berührungsfläche der beiden Schichten, veranlasst durch eine Verbindung von Stickoxyd: NO, welches durch theilweise Oxydation des Eisenoxyduls zu Eisenoxyd durch die Salpetersäure gebildet wurde, mit Eisenvitriol:

$$6\,FeSO^4 + 2\,HNO^3 + 3\,H^2SO^4 = 3\,Fe^2(SO^4)^3 + 2\,NO + 4\,H^2O$$

Schwefelsaures Eisenoxydul — Salpetersäure — Schwefelsäure — Schwefelsaures Eisenoxyd — Stickoxyd — Wasser

Weitere, äusserst empfindliche Reactionen auf Salpetersäure und salpetersaure Salze sind folgende: Die betreffende Lösung mit etwas reiner Schwefelsäure und einem Tropfen verdünnter Indigolösung (s. S. 112)

versetzt und auf 90° bis 100° erhitzt, bewirkt ein Verschwinden der Blaufärbung.

Mischt man in einem Reagenzglas oder Porcellanschälchen die zu prüfende Lösung mit einem gleichen Volum Brucinlösung (1 Thl. Brucin, 5 Thle. verdünnte Schwefelsäure, 1000 Thle. Wasser) und schichtet dann, wie oben beschrieben, die Flüssigkeit mit chemisch reiner Schwefelsäure, so macht sich an der Berührungsfläche eine schön rothe Zone bemerkbar.

Eine verdünnte Anilinlösung (20 Tropfen Anilin, 5,0 verdünnte Schwefelsäure und 100,0 Wasser) bewirkt, in gleicher Weise behandelt, eine rosenroth — braunroth gefärbte Zone.

Ebenso ruft eine verdünnte Lösung von Diphenylamin (1,0 Diphenylamin, 5,0 verdünnte Schwefelsäure, 100,0 Wasser) bei analoger Behandlung eine sehr haltbare, blaue Zone hervor, welche nach einiger Zeit noch an Intensität zunimmt.

Erwärmt man eine Flüssigkeit, welche Spuren von Salpetersäure oder Nitraten enthält, mit etwas reinem geraspelten Zink, so wird eine Reduction der Salpetersäure zu salpetriger Säure bewirkt, welche nach Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure an der Blaufärbung des Jodkaliumstärkekleisters leicht erkannt wird.

Alle in Vorstehendem angeführten Reactionen, welche zur Erkennung der Salpetersäure dienen, werden auch von der salpetrigen Säure hervorgerufen, so dass man sich stets zuvor von der Abwesenheit der letzteren zu überzeugen hat (s. dort).

Die quantitative Bestimmung der Salpetersäure kann in verschiedener Weise zur Ausführung gelangen. Es mögen hier nur zwei Methoden näher erläutert werden.

1) Bestimmung durch Ueberführung der Salpetersäure in Ammoniak. Diese Methode basirt auf der Fähigkeit des nascirenden Wasserstoffs, Salpetersäure, namentlich in alkalischer Lösung, zunächst zu Stickstoff zu reduciren und diesen dann in Ammoniak zu verwandeln. Zu diesem Behufe bringt man in den Kolben *a* des auf S. 216 beschriebenen Apparates auf etwa 0,5 g salpetersaures Salz, 4 g Eisenfeile, 8 bis 10 g Zinkfeile, 10 g Salpetersäure freies Kalihydrat in erbsengrossen Stücken und 50 bis 60 ccm Alkohol von 0,825 specif. Gew. = 93 Vol.-Proc., in die Kolben *b* und *c* je 1 g Salzsäure mit etwas Wasser verdünnt. Nach dem Zusammenfügen des Apparates lässt man die Einwirkung sich erst 12 Stunden in der Kälte vollziehen, destillirt den Alkohol alsdann ab und erhitzt schliesslich, um die letzten Spuren von Ammoniak auszutreiben, vorsichtig soweit, bis sich Wasserdämpfe im Entwicklungsrohre zeigen. Die letzten Spuren von Ammoniak lassen sich aus dem Destillationsrückstande auch in der Weise entfernen, dass man den Stopfen des Destillationskolbens öffnet, schnell 10 bis 20 g eines Gemisches aus Wasser und Alkohol zu gleichen Theilen eingiesst und nach dem Umschütteln dann nochmals bis zur Trockne destillirt. Die in den Kolben *b* und *c* enthaltenen Chlorammoniumlösungen sind hierauf im Wasserbade zunächst durch Eindampfen von Alkohol zu befreien, sodann mit Platinchlorid im Ueberschuss zu versetzen und das gebildete Ammoniak als Ammoniumplatinchlorid oder als Platin zu wägen (s. S. 217). Die Berechnung der Salpetersäure aus dem ermittelten Ammoniumplatinchlorid resp. Platin geschieht nach dem Ansatze:

$$(NH^4)^2PtCl^6 : N^2O^5 = \text{gef. Menge } (NH^4)^2PtCl^6 : x,$$
$$(446{,}5) \quad (108)$$

oder

$$Pt : N^2O^5 = \text{gef. Menge Pt} : x$$
$$(197{,}5) \quad (108)$$

An Stelle der in den Kolben *b* und *c* vorgelegten verdünnten Salzsäure kann man auch auf 0,5 g salpetersaures Salz 20 ccm Normalschwefelsäure anwenden, alsdann nach Beendigung der Operation die durch das gebildete Ammoniak nicht gesättigte Schwefelsäure mit Barytwasser zurücktitriren, und aus der so ermittelten wirklich gesättigten Schwefelsäure (s. S. 218) direct die Salpetersäure berechnen:

$$H^2SO^4 : N^2O^5 = \text{die durch } NH^3 \text{ gesättigte } H^2SO^4 : x$$
$$(98) \quad (108)$$

2) Nach Pelouze und Fresenius, beruhend auf der Umwandlung von Eisenchlorür in Eisenchlorid durch salpetersaures Salz, bei Gegenwart von überschüssiger Salzsäure und Rücktitration des unzersetzt gebliebenen Eisenchlorürs. Die Ausführung geschieht in folgender Weise: In eine tubulirte etwa 200 ccm fassende, mit dem Halse etwas schräg nach oben gerichtete Retorte, bringt man etwa 1,5 g feinen Clavierdraht (genau abgewogen) und 30 bis 40 ccm reine rauchende Salzsäure. Durch den Tubus der Retorte leitet man alsdann durch eine Röhre Wasserstoff oder besser Kohlensäure in die Retorte, und verbindet den Hals derselben mit einem U-förmigen, etwas Wasser enthaltenden Rohre, um ein Zuströmen von Luft zu verhindern. Hierauf wird die Retorte gelinde bis zur Lösung des Eisendrahtes erwärmt, ohne jedoch den Wasserstoff- oder Kohlensäurestrom zu unterbrechen. Nach dem vollständigen Erkalten in jenem Gasstrome bringt man das zu untersuchende salpetersaure Salz, dessen Gehalt an Salpetersäure nicht mehr als 0,2 g betragen darf, in einem kleinen Röhrchen durch den Tubus in den Bauch der Retorte, verschliesst schnell denselben wieder, erhitzt zunächst $^1/_4$ Stunde die Mischung im Wasserbade, alsdann auf directer Flamme bis zum Kochen der Flüssigkeit und setzt letzteres so lange fort, bis die durch gebildetes Stickoxyd dunkel gefärbte Flüssigkeit die Farbe des Eisenchlorids angenommen hat. Man lässt darauf unter beständigem Durchleiten des Gasstromes erkalten, verdünnt mit vielem Wasser und bestimmt, wie Seite 172 angegeben, das unveränderte Eisenchlorür mit zuvor eingestellter Chamäleonlösung. Bei dem Titriren von Eisenoxydul mit Chamäleon in einer Salzsäure enthaltenden Lösung muss man vor dem Zufliessenlassen der letzten Cubikcentimeter der Chamäleonlösung einige Minuten warten, um das durch die Einwirkung der Salzsäure auf übermangansaures Kalium frei werdende Chlor erst auf das noch vorhandene Eisenchlorür wirken zu lassen, und erst dann langsam bis zur bleibenden Rothfärbung titriren.

Besser noch geschieht die Titration, indem man nicht das unzersetzt gebliebene Eisenchlorür, sondern das gebildete Eisenchlorid durch Zinnchlorürlösung (siehe Bestimmung des Eisens) direct bestimmt.

In letzterem Falle wird es sich empfehlen, an Stelle der Retorte eine Kochflasche, welche mit einem zweifach durchbohrten Kork verschlossen ist, anzuwenden. Die eine Bohrung enthält ein rechtwinklig gebogenes, bis zum Boden der Kochflasche reichendes Rohr, die zweite Bohrung ein ebenfalls rechtwinkliges, unten abgeschrägtes, jedoch nur bis durch den Kork hindurchreichendes Rohr, dessen freies Ende entweder in Wasser taucht oder mit einem etwas Wasser enthaltenden U-förmigen Rohre verbunden ist. Durch die erste der beiden Röhren wird während der ganzen Operation Kohlensäure eingeleitet.

Ist nach dem Eintragen des zu bestimmenden salpetersauren Salzes und allmäligem Erhitzen zum Sieden die reine Farbe des Eisenchlorids eingetreten, so nimmt man den Kork ab, spült die Röhren mit wenig Wasser nach und bestimmt das gebildete Eisenchlorid in der kochenden Flüssigkeit direct mit Zinnchlorür. Hierbei ist es natürlich überflüssig, den anzuwendenden Eisendraht genau zu wiegen.

Der Berechnung ist die Gleichung:

$6FeCl^2$	+	$2KNO^3$	+	$8HCl$	=	$3Fe^2Cl^6$	+	$2KCl$	+	$4H^2O$	+	$2NO$
Eisenchlorür		Salpetersaures Kalium		Chlorwasserstoff		Eisenchlorid		Chlorkalium		Wasser		Stickoxyd

zu Grunde zu legen, nach welcher 6 At. Eisen: Fe, 2 Mol. Salpetersäure: HNO^3, oder 1 Mol. Salpersäureanhydrid: N^2O^5, entsprechen. Also

$$\underset{(336)}{6Fe} = \underset{(108)}{N^2O^5}$$

Angenommen, es sei 0,8 g salpeterhaltige Substanz auf 1,5 g metallisches Eisen angewandt und es sei durch Titration mit Chamäleon gefunden, dass 0,8 g Eisen nicht in Eisenchlorid verwandelt wären, so müssten 1,5 — 0,8 = 0,7 g Eisen durch die in 0,8 g Substanz vorhanden gewesene Salpetersäure oxydirt sein. Es ergiebt sich mithin diese Salpetersäuremenge nach dem Ansatze:

$$336 : 108 = 0,7 : x$$
$$x = 0,225\ (N^2O^5)$$

0,8 g Substanz enthalten somit 0,225 N^2O^5 = 28,1 Proc.

Wäre unter Zugrundelegung derselben Mengenverhältnisse das gebildete Eisenchlorid durch Zinnchlorür bestimmt worden und dabei gefunden, dass die demselben entsprechende Eisenmenge 0,7 betragen habe, so ist nur anzusetzen wie oben:

$$336 : 108 = 0,7 : x$$
$$x = 0,225\ (N^2O^5)$$

Die Bestimmung der Salpetersäure im Kali- und Natronsalpeter wird später erörtert werden.

Die concentrirte, wasserfreie Salpetersäure, das sogenannte Salpetersäurehydrat: HNO^3, dessen Bereitung oben beschrieben wurde, findet nur selten eine Anwendung, dagegen ist die wässerige Lösung desselben, welche im Allgemeinen als verdünnte Salpetersäure bezeichnet wird, ein in Künsten und Gewerben häufig benutzter Körper. Je nach der Concentration und der grösseren oder geringeren Reinheit unterscheidet man im Handel rohe Salpetersäure, chemisch reine, officinelle Salpetersäure und rothe rauchende Salpetersäure.

I. Rohe Salpetersäure.

Syn.: *Acidum nitricum crudum.*

Die Darstellung der rohen Salpetersäure geschieht fabrikmässig durch Einwirkung von englischer Schwefelsäure auf salpetersaures Natrium (Chilisalpeter). Das Verhältniss der Schwefelsäure zum Chilisalpe-

ter ist in den verschiedenen Fabriken ein verschiedenes, ebenso wie auch die Concentration der zur Zersetzung angewendeten Schwefelsäure, je nach der Stärke der zu bereitenden Salpetersäure, eine verschiedene ist.

In den meisten Fällen wird auf ein Molecül salpetersaures Natrium ein Molecül Schwefelsäure oder mehr angewendet, um dem entstehenden sauren schwefelsauren Natrium eine mehr flüssige Consistenz zu geben:

$NaNO^3$	+	H^2SO^4	=	$NaHSO^4$	+	HNO^3
Salpetersaures Natrium (85)		Schwefelsäure (98)		Saures schwefelsaures Natrium		Salpetersäure

Die Operation selbst wird entweder in gusseisernen, cylindrischen oder trogförmigen Gefässen, welche mit einer Sandsteinplatte verschlossen sind, oder in gusseisernen Kesseln, ähnlich den Destillirblasen, vorgenommen. Das Erhitzen geschieht durch directe Feuerung. Die entweichenden Dämpfe von Salpetersäure werden in eine Reihe thönerner, etwas Wasser enthaltender, zweihalsiger Ballons, welche durch Röhren mit einander verbunden sind (Bombonnes) geleitet.

Ausser der Concentration der zur Zersetzung des Chilisalpeters angewendeten Schwefelsäure, wird natürlich auch die Menge des in den Bombonnes vorgelegten Wassers von Einfluss auf die Stärke der zu gewinnenden Salpetersäure sein.

Eigenschaften. Die rohe Salpetersäure des Handels oder das sogenannte Scheidewasser ist eine mehr oder minder gelblich gefärbte, stark saure Flüssigkeit, welche entweder das specifische Gewicht 1,40 = 65 Proc. HNO^3 oder nur 1,33 = 52 Proc. HNO^3 besitzt. Die Pharmacop. germ. lässt eine Säure vom specifischen Gewicht 1,323 bis 1,331, entsprechend 50 bis 52 Proc. HNO^3, zur Anwendung kommen. Die rohe Salpetersäure enthält ausser kleinen Mengen sie gelb färbender Untersalpetersäure stets etwas Salzsäure, Schwefelsäure, Eisen, bisweilen auch schwefelsaures Natrium und Jodsäure, welche aus dem Chilisalpeter stammt.

Die gute Beschaffenheit ergiebt sich aus dem specifischem Gewichte und der vollständigen Flüchtigkeit. Die Menge der Verunreinigungen lässt sich leicht durch die Stärke der unter „reine Salpetersäure" angegebenen Reactionen bemessen.

II. Chemisch reine Salpetersäure.

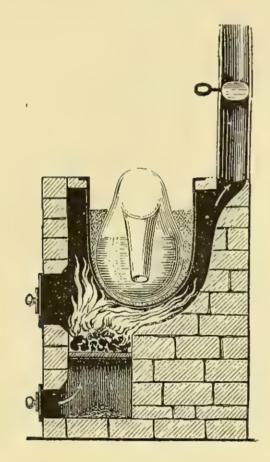
Syn.: *Acidum nitricum purum.*

Die Darstellung der reinen Säure kann aus Salpeter oder durch Rectification der rohen Salpetersäure geschehen.

a) Darstellung aus Salpeter. In eine trockne, tubulirte Retorte schüttet man 13 Theile gereinigtes, grob gepulvertes salpetersaures Kalium, giesst hierauf 15 Theile englische Schwefelsäure durch den Tubus der Retorte und stellt dieselbe derartig in eine Sandkapelle, dass unter dem Boden sich

eine 2 bis 3 cm hohe Sandschicht befindet, und der grösste Theil der Retorte von Sand umgeben ist (Fig. 90). Nachdem die Retorte mit einer Vorlage, welche sich an den Retortenhals möglichst anschliesst und in die dieselbe bis zur Wölbung hineinreicht, versehen ist, lässt man den Apparat zunächst so lange stehen, bis die Schwefelsäure den Salpeter gleichmässig durchzogen hat.

Fig. 90.



Die Destillation ist alsdann durch directes Feuer zu bewirken. Die Vorlage ist durch eine geeignete Kühlvorrichtung — kaltes Wasser, welches auf ein dieselbe bedeckendes Tuch fliesst — genügend abzukühlen. In Folge der Verunreinigung des salpetersauren Kaliums durch Chlorkalium enthalten die ersten Antheile des Destillats stets etwas Salzsäure. Es ist daher, nachdem $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Theil Salpetersäure abdestillirt ist, die Vorlage abzunehmen, einige Tropfen der übergehenden Salpetersäure in etwas destillirtem Wasser aufzufangen, und mit salpetersaurer Silberlösung zu prüfen.

Macht sich keine Opalisirung mehr bemerkbar, so ist die jetzt überdestillirende Säure rein und man legt eine neue, vorher etwas angewärmte Vorlage vor, anderenfalls ist vor dem Wechsel der Vorlage die Destillation bis zum vollständigen Verschwinden der Chlorreaction fortzusetzen.

Die Destillation ist hierauf bei etwas verstärktem Feuer so lange fortzusetzen, bis der Inhalt der Retorte ölartig fliesst. Handelt es sich nicht um Gewinnung sehr starker Salpetersäure, sondern um die der verdünnten, officinellen, so kann man in die zweite Vorlage etwas Wasser zur besseren Condensation der Dämpfe bringen.

Der Vorgang bei der Destillation ist folgender:

α.	KNO^3	+	H^2SO^4	=	$KHSO^4$	+	HNO^3
	Salpetersaures Kalium (101)		Schwefelsäure (98)		Saures schwefelsaures Kalium		Salpetersäure (63)

An Stelle des salpetersauren Kaliums kann auch salpetersaures Natrium zur Darstellung der Salpetersäure verwendet werden, indem man 8 Thle. desselben mit 10 Thln. englischer Schwefelsäure, welche man zuvor, um das Schäumen am Ende der Operation zu vermeiden, mit 1,5 Thln. Wasser verdünnt hat, in einem gleichen Apparate erhitzt:

β.	$NaNO^3$	+	H^2SO^4	=	$NaHSO^4$	+	HNO^3
	Salpetersaures Natrium (85)		Schwefelsäure (98)		Saures schwefelsaures Natrium		Salpetersäure (63)

Nach Gleichung *α* liefern 101 Thle. KNO^3 63 Thle. HNO^3, aus 13 Thln. KNO^3 müssten mithin, der Theorie nach, 8,1 Thle. HNO^3 erhalten werden:

$$101 : 63 = 13 : x; \quad x = 8,1.$$

In praxi wird jedoch die Menge des chlorfreien Destillats $6\frac{1}{2}$ bis 7 Thle. nicht übersteigen, welches durchschnittlich, vorausgesetzt, dass kein Wasser vorgelegt worden ist, einem specifischen Gewichte von 1,5 = 93 Proc. HNO^3 entsprechen wird. Nach der Verdünnung mit Wasser werden jene $6\frac{1}{2}$ bis

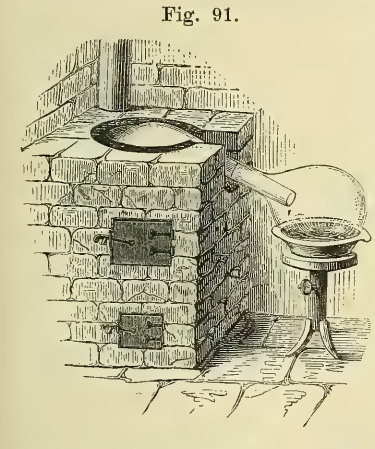
7 Thle. starker Säure 20 bis 22 Thle. 30 Proc. HNO^3 enthaltender, officineller Säure liefern.

8 Thle. $NaNO^3$ müssten theoretisch 5,93 Thle. HNO^3 liefern, jedoch werden auch hier wohl kaum mehr als 5 Thle. chlorfreies Destillat erzielt werden. Der in der Retorte verbliebene Destillationsrückstand ist, nachdem die Masse etwas abgekühlt ist, mit warmem Wasser zu versetzen, und in ein geeignetes Gefäss auszugiessen.

Ueber Verdünnung und Entfernung der niederen Oxydationsstufen des Stickstoffs siehe unten.

b) Darstellung durch Rectification der rohen Säure. Zweckmässiger als das in Vorstehendem beschriebene Verfahren ist die Darstellung reiner Salpetersäure durch Rectification der käuflichen rohen Säure. Man wählt hierzu am geeignetsten eine Säure von 1,40 specifischem Gewicht, mit der man eine tubulirte Retorte $^2/_3$ anfüllt und dieselbe in oben beschriebener Weise, durch Erhitzen in einer Sandkapelle, der Destillation unterwirft (Fig. 91). Auch hierbei wird in den ersten Antheilen des Destillates das Chlor, welches in der angewendeten rohen Säure als Salzsäure enthalten war, sich finden und wird somit erst dann die Vorlage zu wechseln sein, wenn die destillirende Säure nach dem Verdünnen mit Wasser Silberlösung durchaus nicht mehr trübt. Die Destillation ist hierauf so lange fortzusetzen, bis noch ungefähr $^1/_8$ bis $^1/_{10}$ der angewendeten rohen Säure in der Retorte befindlich ist, welche alsdann als rohe Säure Verwendung finden kann.

Fig. 91.



Im Anfange der Destillation geht nur Wasser mit sehr wenig Salpetersäure über, bis eine Säure von 1,42 specifischem Gewicht, entsprechend 68 Proc. HNO^3, in der Retorte erzeugt ist, die dann bei 122^0 constant übergeht.

Die so erzielte Salpetersäure, gleichgültig ob sie aus Salpeter oder aus roher Säure bereitet ist, enthält noch kleine Mengen von Untersalpetersäure, welche die Gelbfärbung derselben verursachen. Um dieselbe zu entfernen, verdünnt man die erhaltene starke Salpetersäure mit einem gleichen Gewichte destillirten Wassers, und erwärmt im Dampfbade, bis die Flüssigkeit farblos geworden und in dem darüber befindlichen Raume sich keine rothen Dämpfe mehr zeigen. Nimmt man alsdann einige Cubikcentimeter der betreffenden Säure aus dem Kolben, in dem diese Operation des Erwärmens vorgenommen ist, heraus und versetzt dieselben nach dem Erkalten mit einem Tropfen übermangansaurer Kaliumlösung (1 : 1000), so muss sofort eine Rothfärbung der Säure eintreten, anderenfalls enthält sie noch niedere Oxydationsstufen des Stickstoffs.

Die weitere Verdünnung der so gewonnenen Salpetersäure auf das gewünschte specifische Gewicht ist unter Berücksichtigung nachstehender Tabelle und den auf S. 180 und 181 gemachten Angaben leicht zu bewirken.

Eigenschaften. Die von der Pharmacop. germ. verlangte verdünnte reine Salpetersäure ist eine farblose, vollkommen flüchtige Flüssigkeit, von ätzend saurem Geruche und Geschmacke. Sie besitzt ein

specifisches Gewicht von 1,185, entsprechend einem Gehalte von 30 Proc. HNO^3 oder 25,71 Proc. N^2O^5. Sie ist in mit Glasstopfen verschlossenen Gefässen, geschützt vor Licht, aufzubewahren.

Prüfung. Die weitere Reinheit ergiebt sich aus folgendem Verhalten.

1) Je eine Probe der mit 10 Thln. destillirten Wassers verdünnten Säure werde auf Zusatz von salpetersaurer Silberlösung (Salzsäure) und von salpetersaurer Baryumlösung, selbst auch bei längerem Stehen (Schwefelsäure) nicht getrübt, auch durch verdünnte Schwefelcyankaliumlösung nicht geröthet (Eisen).

2) Metalle. Die mit der 10 fachen Wassermenge verdünnte Säure gebe nach dem Sättigen mit Schwefelwasserstoff keine farbige Trübung; auch nicht nach Zusatz von überschüssigem Ammoniak.

3) Jodsäure. Versetzt man die mit einem gleichen Volum Wasser verdünnte Säure mit etwas Chloroform und dann tropfenweise mit starkem Schwefelwasserstoffwasser, so darf nach dem jedesmaligen Umschütteln keine Rothfärbung des Chloroforms eintreten:

$$2HJO^3 + 5H^2S = 2J + 6H^2O + 5S.$$

Ein Ueberschuss an Schwefelwasserstoff ist sorgfältig zu vermeiden, da anderenfalls die Reaction verschwindet:

$$2J + H^2S = 2HJ + S.$$

Mit grösserer Sicherheit lässt sich die Prüfung auf Jodsäure ausführen, wenn man in die, wie oben verdünnte Salpetersäure etwas geraspeltes Zinn oder Stanniol einträgt. Durch die entwickelten niederen Oxyde des Stickstoffs findet eine Reduction der Jodsäure und in Folge dessen Abscheidung von Jod statt, welches dann leicht durch Chloroform oder Schwefelkohlenstoff zu erkennen ist.

4) Niedere Oxyde des Stickstoffs werden, wie oben erörtert, durch übermangansaure Kaliumlösung ermittelt:

$$2NO^2 + N^2O^3 + K^2Mn^2O^8 + H^2O = 2KNO^3 + 2HNO^3 + 2MnO^2.$$

5) Arsen. Die Anwesenheit von Arsen ist nach den auf Seite 149 u. 151 angegebenen Reactionen zu entdecken, welche man jedoch erst ausführen kann, nachdem man aus 20 bis 30 g der fraglichen Säure durch Eindampfen mit 3 bis 4 g chemisch reiner concentrirter Schwefelsäure in einer gut glasirten Porcellanschale oder besser Platinschale alle Salpetersäure verjagt hat, was an der Entwicklung weisser Dämpfe von Schwefelsäure zu erkennen ist.

Specifisches Gewicht der wässerigen Salpetersäure verschiedener Concentration bei 15° C. nach J. Kolb.

Procente HNO^3	Specif. Gewicht bei 15°	Procente HNO^3	Specif. Gewicht bei 15°	Procente HNO_3	Specif. Gewicht bei 15°	Procente HNO_3	Specif. Gewicht bei 15°
100,00	1,530	80,00	1,460	58,00	1,363	35,00	1,218
99,84	1,530	79,00	1,456	57,00	1,358	33,86	1,211
99,72	1,530	77,66	1,451	56,10	1,353	32,00	1,198
99,52	1,529	76,00	1,445	55,00	1,346	31,00	1,192
97,89	1,523	75,00	1,442	54,00	1,341	30,00	1,185
97,00	1,520	74,01	1,438	53,81	1,339	29,00	1,179
96,00	1,516	73,00	1,435	53,00	1,335	28,00	1,172
95,27	1,514	72,39	1,432	52,33	1,331	27,00	1,166
94,00	1,509	71,24	1,429	50,99	1,323	25,71	1,157
93,01	1,506	69,96	1,423	49,97	1,317	23,00	1,138
92,00	1,503	69,20	1,419	49,00	1,312	20,00	1,120
91,00	1,499	68,00	1,414	48,00	1,304	17,47	1,105
90,00	1,495	67,00	1,410	47,18	1,298	15,00	1,089
89,56	1,494	66,00	1,405	46,64	1,295	13,00	1,077
88,00	1,488	65,07	1,400	45,00	1,284	11,41	1,067
87,45	1,486	64,00	1,395	43,53	1,274	7,22	1,045
86,17	1,482	63,59	1,393	42,00	1,264	4,00	1,022
85,00	1,478	62,00	1,386	41,00	1,257	2,00	1,010
84,00	1,474	61,21	1,381	40,00	1,251		
83,00	1,470	60,00	1,374	39,00	1,244		
82,00	1,467	59,59	1,372	37,95	1,237		
80,96	1,463	58,88	1,368	36,00	1,225		

III. Rothe rauchende Salpetersäure.

Die Darstellung der rothen rauchenden Salpetersäure geschieht durch Destillation von 2 Mol. salpetersaurem Salz mit 1 Mol. concentrirtester Schwefelsäure, und Auffangen des Destillates in einer gut gekühlten Vorlage. Im Anfange geht die Destillation wie oben beschrieben vor sich:

$2KNO^3$	+	H^2SO^4	=	$KHSO^4$	+	HNO^3	+	KNO^3, oder
Salpetersaures Kalium (202)		Schwefelsäure (98)		Saures schwefelsaures Kalium		Salpetersäure		Salpetersaures Kalium
$2NaNO^3$	+	H^2SO^4	=	$NaHSO^4$	+	HNO^3	+	$NaNO^3$
Salpetersaures Natrium (170)		Schwefelsäure (98)		Saures schwefelsaures Natrium		Salpetersäure		Salpetersaures Natrium

Ist die Salpetersäure unter Anwendung gelinder Erhitzung nahezu überdestillirt, so verstärkt man das Feuer und erzielt dadurch eine weitere Einwirkung des zunächst gebildeten sauren schwefelsauren Salzes auf das zweite Molecül Salpeter:

KNO^3	+	$KHSO^4$	=	K^2SO^4	+	HNO^3
Salpetersaures Kalium		Saures schwefelsaures Kalium		Schwefelsaures Kalium		Salpetersäure
$NaNO^3$	+	$NaHSO^4$	=	Na^2SO^4	+	HNO^3
Salpetersaures Natrium		Saures schwefelsaures Natrium		Schwefelsaures Natrium		Salpetersäure

Diese Einwirkung findet jedoch erst bei einer so hohen Temperatur statt, dass die gebildete Salpetersäure fast vollständig in Wasser, Sauerstoff und Untersalpetersäure zerfällt, so dass deren Dämpfe nur von der in der Vorlage befindlichen, anfänglich überdestillirten Säure absorbirt werden:

$$2HNO^3 = H^2O + O + 2NO^2.$$

In kleineren Quantitäten lässt sich die rothe rauchende Salpetersäure auch in folgender Weise bereiten: Man mischt 100 Thle. chlorfreien Salpeter mit $3\frac{1}{2}$ Thln. Stärkemehl, bringt das trockne Gemisch in eine tubulirte Retorte, welche nur $\frac{1}{3}$ davon angefüllt wird, giesst darauf 100 Thle. Schwefelsäure von 1,840 specifischem Gewicht, legt eine gut zu kühlende Vorlage (s. Fig. 89) vor und destillirt bei sehr gelinder Erwärmung.

Eigenschaften. Die rothe rauchende Salpetersäure ist als eine gesättigte Lösung von Untersalpetersäure in concentrirter Salpetersäure und sehr wenig Wasser zu betrachten. Sie ist eine rothbraune, stark ätzende Flüssigkeit, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur reichlich Dämpfe von Untersalpetersäure ausstösst. Durch gelindes Erwärmen entweicht die Untersalpetersäure vollständig, und concentrirte Salpetersäure bleibt zurück. Sie hat ein specifisches Gewicht von 1,520 bis 1,525 und erstarrt bei — 40^0 zu einer dunkelrothen Masse. Fügt man zu der rauchenden Salpetersäure nach und nach Wasser zu, so nimmt sie zunächst eine grüne Farbe an: Lösung von salpetriger Säure und Untersalpetersäure in Salpetersäure; bei weiterem Wasserzusatz wird sie rein blau gefärbt: Lösung von salpetriger Säure in Salpetersäure, um schliesslich entfärbt zu werden, indem die gebildete salpetrige Säure grösstentheils, unter Entwicklung von Stickoxyd, zersetzt wird. Mit concentrirter Schwefelsäure gemischt giebt die rothe rauchende Salpetersäure eine farblose Flüssigkeit, indem Nitrosulfonsäure $SO^2\begin{cases}NO^2\\OH\end{cases}$ (Bleikammerkrystalle) gebildet wird.

Die rothe rauchende Salpetersäure giebt mit grösserer Leichtigkeit Sauerstoff ab, als die gewöhnliche farblose Salpetersäure, so dass sie schon bei gewöhnlicher Temperatur heftig oxydirend, bisweilen sogar unter Feuererscheinung, auf andere Körper einwirkt.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit der rothen rauchenden Salpetersäure ergiebt sich ausser durch die intensiv rothbraune Farbe, das specifische Gewicht und die vollständige Flüchtigkeit, noch durch das Verhalten gegen salpetersaures Silber und salpetersaures Baryum, deren Lösungen die im Verhältniss von 1:20 verdünnte Salpetersäure nur wenig trüben dürfen (Salzsäure — Schwefelsäure).

Königswasser. Unter dem Namen Königswasser, *aqua regis*, bezeichnet man ein Gemisch aus 1 Thl. Salpetersäure und 3 Thln. Salzsäure. Die alten Chemiker, welche diese Flüssigkeit durch Auflösen von Salmiak in Salpetersäure bereiteten (Geber), bezeichneten sie als *aqua regia*, *aqua regis*, Königswasser, weil sie die Fähigkeit besitzt, den König der Metalle, das Gold, sowie einige andere den übrigen Säuren widerstehende Metalle (Platin und Platinmetalle) zu lösen. Die auflösende Kraft des Königswassers beruht darauf, dass beim Erwärmen freies Chlor und leicht zersetzbare Chlorverbindungen des Stickoxyds, $NOCl$: Nitrosylmonochlorid oder chlorsalpetrige Säure und $NOCl^2$: Nitrosyldichlorid oder Chloruntersalpetersäure, welche durch Abkühlung der Dämpfe sich daraus erhalten lassen, erzeugt werden:

$$3HNO^3 + 9HCl = 2NOCl + NOCl^2 + 5Cl + 6H^2O.$$

Die bei dem Lösen von Metallen in Königswasser resultirenden Verbindungen sind stets Chlormetalle.

Salpetersäureanhydrid, Stickstoffpentoxyd: N^2O^5. Zur Darstellung dieser Verbindung leitet man trocknes Chlor über trocknes salpetersaures Silber, welches man in einem U-förmigen Rohre gelinde erwärmt. Es bildet sich zunächst Nitroxylchlorid und durch weitere Einwirkung desselben auf salpetersaures Silber Salpetersäureanhydrid, welches durch Abkühlung in einem geeigneten Gefässe verdichtet wird:

1)	$AgNO^3$	+	$2Cl$	=	NO^2Cl	+	$AgCl$	+	O
	Salpetersaures Silber		Chlor		Nitroxylchlorid		Chlorsilber		Sauerstoff

2)	$AgNO^3$	+	NO^2Cl	=	N^2O^5	+	$AgCl$
	Salpetersaures Silber		Nitroxylchlorid		Salpetersäureanhydrid		Chlorsilber

Weit einfacher lässt sich das Salpetersäureanhydrid bereiten, wenn man bei starker Abkühlung Phosphorsäureanhydrid und wasserfreie Salpetersäure mischt, und das teigartige Gemenge dann vorsichtig destillirt:

$2HNO^3$	+	P^2O^5	=	N^2O^5	+	$2HPO^3$
Salpetersäure		Phosphorsäureanhydrid		Salpetersäureanhydrid		Metaphosphorsäure

Das Salpetersäureanhydrid bildet farblose, rhombische Krystalle, welche bei 30⁰ schmelzen und bei 45 bis 50⁰ unter Zersetzung sieden. Beim Aufbewahren, ebenso wie beim raschen Erhitzen, findet eine Zersetzung unter Explosion in Untersalpetersäure und Sauerstoff statt. In Wasser löst sich das Anhydrid unter starker Wärmeentwicklung zu Salpetersäure:

$$N^2O^5 + H^2O = 2HNO^3.$$

Stickoxydul, Stickstoffmonoxyd: N^2O. Das Stickoxydul bildet sich durch Einwirkung reducirender Agentien auf die höheren Oxydationsstufen des Stickstoffs. Am reinsten und leichtesten wird es erhalten

durch langsames Erhitzen von zuvor geschmolzenem chlorfreiem salpetersaurem Ammonium in einer kleinen Retorte oder einem Kolben (Fig. 92), und Auffangen des Gases über Wasser von 30 bis 40⁰:

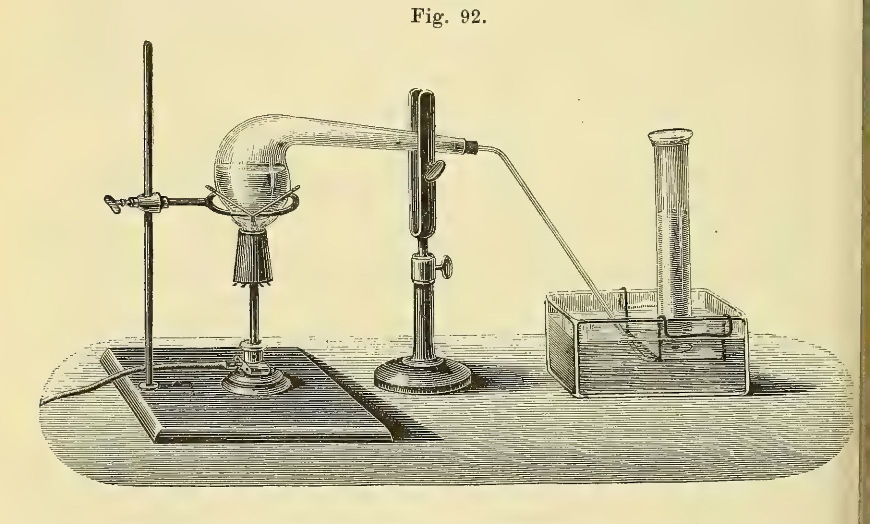
$$NH^4NO^3 = N^2O + 2H^2O$$

Salpetersaures Ammonium — Stickoxydul — Wasser

Bei zu raschem Erhitzen wird das Gas durch Stickoxyd, Stickstoff und Ammoniak verunreinigt, und ist dasselbe alsdann durch Hindurchleiten durch Eisenvitriollösung zu reinigen.

Eigenschaften. Das Stickoxydul ist ein farbloses, coërcibles Gas von schwachem angenehmem Geruche und süsslichem Geschmacke. Es hat ein specifisches Gewicht von 1,52 (Luft = 1), von 22 (H = 1). Unter

Fig. 92.



einem Drucke von 30 Atmosphären verdichtet es sich bei 0⁰ zu einer farblosen, sehr beweglichen, bei — 80⁰ siedenden, und bei — 105⁰ erstarrenden Flüssigkeit. In kaltem Wasser ist das Gas ziemlich löslich, und ertheilt dadurch demselben seinen Geruch und Geschmack. Dasselbe unterhält ähnlich dem Sauerstoff die Verbrennung, so dass brennbare Körper, wie Schwefel, Phosphor, Eisen mit ähnlichem Glanze verbrennen wie in reinem Sauerstoff, ein glimmender Span sich von selbst wieder entzündet. Mit Luft oder Sauerstoff gemischt, wirkt es eingeathmet eigenthümlich berauschend, Heiterkeit und Lachlust erregend, in grösserer Menge ruft es Bewusst- und Gefühllosigkeit hervor. Das Stickoxydul wird daher bei kürzeren chirurgischen Operationen als Anaestheticum angewendet. Wegen dieser Wirkung wird es auch wohl als Lust- oder Lachgas bezeichnet.

Untersalpetrige Säure: HNO. Die untersalpetrige Säure ist in freiem Zustande nicht bekannt, sondern nur in Gestalt ihrer Salze, von denen das

Silbersalz am leichtesten in reinem Zustande zu erhalten ist. Das Kaliumsalz entsteht durch Einwirkung von überschüssigem Natriumamalgam auf eine wässerige Lösung von salpetersaurem Kalium. Wird die Lösung dieses Salzes mit Essigsäure angesäuert und erwärmt, so zerfällt die untersalpetrige Säure in Stickoxydul und Wasser:

$$2\,HNO = N^2O + H^2O.$$

Stickoxyd, Stickstoffdioxyd: NO. Stickoxyd bildet sich beim Auflösen gewisser Metalle, wie Kupfer, Quecksilber, Silber etc., in Salpetersäure von 1,2 specifischem Gewicht:

$3\,Cu$	$+$	$8\,HNO^3$	$=$	$3\,Cu(NO^3)^2$	$+$	$4\,H^2O$	$+$	$2\,NO$
Kupfer		Salpetersäure		Salpetersaures Kupfer		Wasser		Stickoxyd

Um das so entwickelte Gas rein zu erhalten, leitet man dasselbe zunächst in eine kalte concentrirte Lösung von Eisenvitriol, welche es mit braunschwarzer Farbe aufnimmt und beim Erwärmen als reines Stickoxyd wieder abgiebt. Direct rein wird das Stickoxyd erhalten durch Erwärmen von Salpeter mit einer salzsäurehaltigen Lösung von Eisenchlorür:

$6\,FeCl^2$	$+$	$2\,KNO^3$	$+$	$8\,HCl$	$=$	$3\,Fe^2Cl^6$	$+$	$2\,KCl$	$+$	$4\,H^2O$	$+$	$2\,NO$
Eisenchlorür		Salpetersaures Kalium		Chlorwasserstoff		Eisenchlorid		Chlorkalium		Wasser		Stickoxyd

Das Stickoxyd ist ein farbloses, bei -11^0 und 104 Atmosphären Druck sich verflüssigendes Gas vom specifischen Gewichte 1,039 (Luft $= 1$) oder von 15 ($H = 1$). Bei Berührung mit der Luft verwandelt es sich in rothen Untersalpetersäuredampf: NO^2. Es unterhält die Verbrennung einiger Körper, deren Flammentemperatur eine sehr hohe ist. So z. B. die des Phosphors, des Magnesiums etc., dagegen nicht die des Schwefels. Lässt man in einem mit Stickoxyd gefülltem Gefässe einige Tropfen Schwefelkohlenstoff verdampfen und entzündet das Gemenge, so verpufft es mit einer intensiv blauen Flamme.

Salpetrigsäureanhydrid, Stickstofftrioxyd: N^2O^3. Diese Verbindung entsteht beim Zusammenbringen von 4 Vol. trocknen Stickoxydgases mit 1 Vol. Sauerstoff, und Durchleiten dieses Gemenges durch ein stark abgekühltes (-18^0) Rohr. Das Salpetrigsäureanhydrid wird dargestellt durch Erwärmen von Stärke, Zucker oder anderen Kohlenhydraten (s. organ. Theil) mit Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1,30 bis 1,35, sowie ferner durch Einwirkung von Salpetersäure derselben Concentration in der Wärme auf Arsenigsäureanhydrid:

As^2O^3	$+$	$2\,HNO^3$	$+$	$2\,H^2O$	$=$	N^2O^3	$+$	$2\,H^3AsO^4$
Arsenigsäureanhydrid		Salpetersäure		Wasser		Salpetrigsäureanhydrid		Arsensäure

Das so gebildete Salpetrigsäureanhydrid ist jedoch stets mit etwas Untersalpetersäure und Stickoxyd, namentlich wenn die Concentration der Salpetersäure eine andere als die angegebene ist, in wechselnden Verhältnissen gemengt. Das Salpetrigsäureanhydrid ist nur bei sehr niedriger Temperatur beständig. Es ist eine tiefblaue Flüssigkeit, welche bei $+2^0$ zu sieden anfängt und sich dabei zum Theil schon in Stickoxyd und Untersalpetersäure zersetzt.

Salpetrige Säure: HNO^2. Die salpetrige Säure ist nur in Salzen und in unreinem Zustande in wässeriger Lösung bekannt. Letztere erhält man durch Einleiten des durch Einwirkung von Salpetersäure auf Stärke oder Arsenigsäureanhydrid erzeugten Gases in kaltes Wasser, oder besser durch Mischen

des Anhydrids mit eiskaltem Wasser. Die wässerige Lösung zerfällt schon durch gelindes Erwärmen in Salpetersäure und Stickoxyd:

$$3\,HNO^2 = HNO^3 + 2\,NO + H^2O.$$

Beständiger sind dagegen die Salze der salpetrigen Säure, welche als Nitrite bezeichnet und meist durch Reduction von Nitraten erzeugt werden. Die salpetrigsauren Salze liefern sämmtliche, für die Salpetersäure und ihre Salze als charakteristisch angegebenen Reactionen. Sie unterscheiden sich jedoch hauptsächlich von den Nitraten durch folgende Kennzeichen.

Mit verdünnten Säuren übergossen werden sie zersetzt unter Entwicklung rother Dämpfe. Eisenoxydulsalze färben sich damit rothbraun, eine Färbung, die auf Zusatz von Essigsäure in Dunkelbraun übergeht. Aus Goldchlorid und salpetersaurer Quecksilberoydullösung werden die Metalle durch Reduction ausgeschieden, ebenso wird übermangansaure Kaliumlösung bei Gegenwart einer freien Säure entfärbt. Eine der empfindlichsten Reactionen auf salpetrige Säure oder salpetrigsaure Salze beruht auf dem Verhalten gegen Jodkaliumstärkekleister. Setzt man letzteren zu einer Flüssigkeit, welche auch nur eine Spur eines Nitrits enthält, und fügt hierauf einige Tropfen verdünnte Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaction zu, so tritt die blaue Farbe der Jodstärke auf, indem durch die frei gemachte salpetrige Säure augenblicklich das Jodkalium unter Abscheidung von Jod zersetzt wird. Mit gleicher Schärfe lässt sich die salpetrige Säure durch Metadiamidobenzol nachweisen (s. S. 108), indem man die betreffende Lösung mit Schwefelsäure ansäuert, und 1 bis 2 ccm der Lösung jenes Reagenzes zufügt. Jede Spur salpetrige Säure macht sich durch eine intensive Gelbfärbung der Flüssigkeit bemerkbar. Ueber den Nachweis von Nitriten im Trinkwasser s. S. 108.

Untersalpetersäure, Salpetrig-Salpetersäureanhydrid, Stickstofftetroxyd: NO^2 oder N^2O^4. Dieser meist (fälschlicher Weise) als Untersalpetersäure — er enthält kein die Säure charakterisirendes Wasserstoffatom — bezeichnete Körper entsteht als rother Dampf durch Zusammenbringen von 2 Vol. Stickoxyd und 1 Vol. Sauerstoff. Man pflegt die Untersalpetersäure darzustellen durch Erhitzen von salpetersaurem Blei in einer schwerschmelzbaren Retorte, und Verdichten der Dämpfe in einem U-förmigen Rohre durch eine Kältemischung:

$Pb(NO^3)^2$	=	PbO	+	$2\,NO^2$	+	O
Salpetersaures Blei		Bleioxyd		Untersalpetersäure		Sauerstoff

Dieser Verbindung kommt die Zusammensetzung $N^2O^4 = 2(NO^2)$ zu, so lange sie sich im festen oder flüssigen Zustande befindet. Verwandelt sie sich durch Temperaturerhöhung in rothbraunen Dampf, so findet eine theilweise Spaltung — Dissociation — in zwei Molecüle NO^2 statt, welche bei 140 bis 150° vollendet ist. Bei — 10° verwandelt sich die Untersalpetersäure in eine feste, krystallinische Masse, welche bei etwas höherer Temperatur in eine farblose Flüssigkeit übergeht. Schon etwas über 0° nimmt jedoch diese Flüssigkeit, in Folge theilweiser Dissociation, eine gelbe Färbung an, bis sie bei + 25° siedet, um sich dabei in einen braunrothen, aus einem Gemisch von NO^2 und N^2O^4 bestehenden Dampf zu verwandeln. Derselbe wird um so dunkler, je höher die Temperatur steigt und je weiter in Folge dessen die Dissociation in NO^2 vorschreitet, bis er bei 140 bis 150° fast schwarz geworden ist. — Die rothen Dämpfe der Untersalpetersäure bestehen somit zwischen 25° und 140° aus einem Gemenge von NO^2 und N^2O^4.

Ein Hydrat der Untersalpetersäure ist nicht bekannt, obschon der Dampf an feuchter Luft eine saure Reaction annimmt, und so zu der Bezeichnung Untersalpetersäure führte. Mit wenig kaltem Wasser zersetzt sie sich nämlich in Salpetersäure und salpetrige Säure:

$$2NO^2 + H^2O = HNO^3 + HNO^2,$$

wovon die salpetrige Säure, sobald die Temperatur steigt, weiter in Salpetersäure und Stickoxyd zerfällt.

Phosphor, P.

Atomgewicht 31. Moleculargewicht 124. Drei- und fünfwerthig.

Geschichtliches Der Phosphor wurde von Brand, einem Hamburger Kaufmanne, um das Jahr 1669 entdeckt, als er eingedampften Harn der Destillation unterwarf. Den Process der Bereitung veröffentlichte jedoch zuerst Kunkel im Jahre 1678. Obschon die damalige Ausbeute an Phosphor aus Harn eine sehr geringe war — 600 bis 700 l Harn ergeben 30 g Phosphor —, so blieb der Harn bis in die Mitte des vorigen Jahrhunderts das alleinige Material zur Phosphorgewinnung. Erst Gahn: 1769 und besonders Scheele: 1771, gebührt das Verdienst der Entdeckung, dass die Knochen phosphorsauren Kalk enthalten und so dieselben eine reiche Quelle für die Darstellung des Phosphors bilden, welche man seit jener Zeit fast ausschliesslich benutzt. Die chemische Natur des Phosphors ist besonders durch die Arbeiten von Lavoisier aufgeklärt worden. Den Namen Phosphor verdankt dieses Element dem charakteristischen Leuchten im Dunkeln (φῶς, Licht und φόρος, Träger).

Vorkommen. Seiner leichten Oxydirbarkeit wegen findet sich der Phosphor nie frei in der Natur, sondern stets gebunden, meist in Verbindung mit Sauerstoff und Metallen als phosphorsaure Salze, Phosphate, von denen die des Calciums die wichtigsten und verbreitetsten sind. Das phosphorsaure Calcium: $Ca^3 \begin{cases} PO^4 \\ PO^4 \end{cases}$, findet sich in mächtigen Lagern als Phosphorit in Estremadura und an der Lahn, in kleineren Mengen als Zertrümmerungs- und Zersetzungsproduct der Gesteine in der Ackererde. Aus der Ackererde gelangt der Phosphor in die Pflanzen, deren Asche phosphorsaure Salze oft in reichlicher Menge enthält, aus den Pflanzen in den Organismus der Thiere. Diese Phosphate werden im thierischen Organismus theils zum Aufbau des Knochengerüstes, dessen unverbrennlicher Theil grösstentheils aus phosphorsaurem Calcium besteht, verwendet, theils werden sie in Folge des Stoffwechsels durch den Harn und die Excremente wieder abgeschieden. So enthält der Harn phosphorsaures Natriumammonium (Phosphorsalz), die Fleischflüssigkeit des Muskelfleisches phosphorsaures Kalium. In organischer

Bindung findet sich der Phosphor im Gehirn, der Nervensubstanz, dem Eigelb etc.

Ausser dem Phosphorit sind die wichtigsten Phosphorsäuremineralien: Apatit, phosphorsaures Calcium mit Chlor- oder Fluorcalcium:

$$3\,Ca^3(PO^4)^2 + CaF^2(Cl^2)$$

und Wawellit, phosphorsaure Thonerde mit Thonerdehydrat:

$$2\,Al^2(PO^4)^2 + Al^2(OH)^6 + 9\,H^2O.$$

Als fast ausschliessliches Material zur Gewinnung des Phosphors dienen die Knochen, und zwar ist es lediglich England und Frankreich, welche den Gesammtbedarf an Phosphor liefern. In Deutschland wird kein Phosphor mehr gewonnen.

Darstellung. Das gewöhnliche Verfahren der Phosphorgewinnung zerfällt in folgende Operationen:

1) Das Weissbrennen und Zerkleinern der Knochen,

2) Die Erzeugung des sauren phosphorsauren Calciums und dessen Verwandlung in metaphosphorsaures Calcium,

3) Die Destillation des Phosphors,

4) Die Reinigung desselben.

Die meistentheils jetzt zuvor durch Extrahiren mit Schwefelkohlenstoff von Fett und durch Behandeln mit überhitztem Wasserdampf von Leim befreiten Knochen werden zunächst behufs vollständiger Zerstörung der organischen Substanz in Schachtöfen durch directe Feuerung weiss gebrannt. Die so resultirende weisse Knochenasche enthält durchschnittlich:

$Ca^3(PO^4)^2$	85,7	Proc.
$Mg^3(PO^4)^2$	1,7	„
$CaCO^3$	9,1	„
CaF^2	3,5	„

Die fein vertheilte Knochenasche wird alsdann mit so viel verdünnter Schwefelsäure einige Zeit digerirt, dass sich saures phosphorsaures Calcium bildet (auf 100 Thle. Knochenasche 100 Thle. 50procentiger Schwefelsäure):

$$Ca^3(PO^4)^2 + 2\,H^2SO^4 = CaH^4(PO^4)^2 + 2\,CaSO^4$$

Neutrales phosphorsaures Calcium + Schwefelsäure = Saures phosphorsaures Calcium + Schwefelsaures Calcium

Die von dem ausgeschiedenen schwefelsauren Calcium (Gyps) getrennte Lösung des sauren phosphorsauren Calciums wird eingedampft, und der Rückstand bis zur schwachen Rothgluth erhitzt, um letzteres Salz durch Wasserabgabe in metaphosphorsaures Calcium zu verwandeln:

$$CaH^4(PO^4)^2 = 2\,H^2O + Ca(PO^3)^2$$

Saures phosphorsaures Calcium = Wasser + Metaphosphorsaures Calcium

Dieses Salz wird dann mit Kohle innig gemischt und in Retorten von feuerfestem Thon der intensivsten Weissgluth ausgesetzt:

$$3\,Ca(PO^3)^2 + 10\,C = 4\,P + Ca^3(PO^4)^2 + 10\,CO$$

Metaphosphorsaures Calcium + Kohle = Phosphor + Neutrales phosphorsaures Calcium + Kohlenoxyd

Die aus den Retorten entweichenden Phosphordämpfe werden durch Thonröhren in Wasser geleitet, worin sie sich als flüssiger Phosphor verdichten. Wie vorstehende Gleichung zeigt, werden nur $^2/_3$ des vorhandenen Phosphorgehalts an Phosphor gewonnen, während $^1/_3$ als Calciumphosphat im Rückstande verbleibt. In praxi werden nach diesem Verfahren aus 100 Thln. Knochen 8 Thle. Phosphor erhalten. Eine höhere Ausbeute an Phosphor soll durch einen Zusatz von Sand zu der zu destillirenden Masse erzielt werden.

Die Reinigung des Rohphosphors geschieht entweder durch nochmalige Destillation aus eisernen Retorten oder durch einfaches Pressen des geschmolzenen Phosphors, unter Wasser, durch Gemsleder. Das Formen des Phosphors in Stangen geschieht durch Aufsaugen des geschmolzenen Präparates in Glasröhren, welche mit einem Hahn versehen sind, oder durch Einfliessenlassen in kupferne Röhren.

Eigenschaften. Der Phosphor besitzt die Eigenschaft in verschiedenen allotropen Modificationen aufzutreten:

1) Gewöhnlicher, farbloser, giftiger, octaëdrischer Phosphor. Diese Modification ist das directe Product vorstehender Bereitungsweise. In frisch bereitetem Zustande stellt der gewöhnliche Phosphor einen nahezu farblosen bis schwachgelben, durchsichtigen, wachsglänzenden Körper dar, von unangenehmem, eigenthümlichem Geruche. Bei niederer Temperatur ist derselbe spröde und brüchig, bei gewöhnlicher Temperatur wachsartig. Er hat bei 10° ein specifisches Gewicht von 1,83 und schmilzt unter Wasser bei 44,3° zu einer farblosen Flüssigkeit, welche sich bei 290° in einen farblosen Dampf, zwischen 500 und 1000° vom specifischen Gewicht 4,35 (Luft = 1) oder von 62 (H = 1) verwandelt. Aus letzteren Daten berechnet sich das Moleculargewicht zu 124, und besteht daher das Molecül des Phosphors aus vier Atomen (s. S. 64 u. 68). Trotz des hohen Siedepunktes verflüchtigt sich der Phosphor schon langsam bei gewöhnlicher Temperatur; mit ziemlicher Leichtigkeit sogar beim Destilliren mit Wasserdämpfen.

An feuchter Luft leuchtet der Phosphor im Dunkeln unter Entwicklung giftiger, nach Knoblauch riechender Dämpfe. Dieses charakteristische Leuchten beruht auf einer langsamen Oxydation zu phosphoriger Säure und Phosphorsäure. Da hierbei soviel Wärme frei wird, dass grössere Phosphormengen dadurch schmelzen und sich entzünden können, so ist der Phosphor stets unter Wasser aufzubewahren.

Erhitzt man den Phosphor an der Luft, so schmilzt er zunächst und entzündet sich gegen 60°, mit blendend weissem Lichte zu Phosphorsäureanhydrid verbrennend. Auch durch Reiben, namentlich in fein vertheiltem Zustande, an rauhen Oberflächen lässt sich eine Entzündung des Phosphors herbeiführen (Streichzündhölzer). In Anbetracht dieser leichten Entzündbarkeit des Phosphors ist bei dem Arbeiten damit die grösste Vorsicht erforderlich. Das Zerschneiden und Zerkleinern ist daher, um eine Entzündung zu verhüten, nur unter Wasser vorzunehmen. In Wasser ist der Phosphor kaum löslich, etwas leichter in Alkohol, Aether und fetten Oelen. Schon grössere Mengen nehmen Benzol, Terpentinöl

und andere ätherische Oele davon auf; die grössten der Schwefelkohlenstoff. Lässt man derartige Lösungen verdunsten, so scheidet sich der Phosphor in farblosen, diamantglänzenden, stark lichtbrechenden Octaëdern oder Rhombendodekaëdern ab.

Der Phosphor ist geschützt vor Luft und Licht aufzubewahren, da er anderenfalls bald seine Durchsichtigkeit verliert und sich mit einer gelbweissen, undurchsichtigen Schicht überzieht. Von noch grösserem Einflusse zeigt sich das directe Sonnenlicht oder das an chemisch wirksamen Strahlen reichste violette Licht, welches dem gewöhnlichen Phosphor eine schön rothe Farbe verleiht und ihn dadurch in eine andere Modification überführt (rother, amorpher Phosphor). In seinem chemischen Verhalten zeigt der Phosphor eine ziemlich starke Affinität. Ebenso wie mit Sauerstoff verbindet er sich direct mit Schwefel, den Haloiden und bei erhöhter Temperatur mit den meisten Metallen. Wasserstoff und Stickstoff gehen keine directen Verbindungen damit ein. Durch seine leichte Oxydirbarkeit wirkt der Phosphor als ein kräftiges Reductionsmittel. So werden Gold-, Silber-, Platin-, Quecksilber-, Kupfersalzlösungen zersetzt und die Metalle daraus theils rein, theils in Gestalt von Phospormetallen abgeschieden. Salpetersäure und Königswasser lösen den Phosphor in der Wärme auf, unter Bildung von Phosphorsäure. Mit kaustischen Alkalien oder kaustischen alkalischen Erden gekocht, entwickelt sich, unter gleichzeitiger Bildung von unterphosphorigsaurem Salz, Phosphorwasserstoff als farbloses, leicht zu Phosphorsäureanhydrid verbrennendes, unangenehm riechendes Gas.

Der gewöhnliche Phosphor gehört zu den heftigsten Giften, indem schon sehr kleine Dosen davon tödtlich wirken. Schon das Einathmen der Phosphordämpfe wirkt im höchsten Grade schädlich, und erzeugt Phosphornekrose, welche durch eine Degeneration der Kieferknochen sich bemerkbar macht. Ebenso kann die Verletzung der Haut durch brennenden Phosphor von tödtlichen Folgen sein.

2) Rother, amorpher Phosphor. Diese zweite, zuerst von Schrötter im Jahre 1845 entdeckte Modification, entsteht wie bereits erwähnt durch die Einwirkung des Lichtes, besonders des Sonnenlichtes auf gewöhnlichen Phosphor. Die Darsellung geschieht durch Erhitzen des gewöhnlichen Phosphors auf 240 bis 250^0 in eisernen Kesseln, die mit einem Deckel verschlossen sind, durch den nur vermöge eines in demselben befindlichen engen Glasrohres, ein sehr geringer Luftzutritt stattfindet. Der so gebildete rothe Phosphor wird unter Wasser zerrieben, durch Kochen mit Natronlauge von gewöhnlichem Phosphor möglichst befreit, hierauf ausgewaschen und getrocknet.

Eigenschaften. Der rothe Phosphor bildet entweder ein amorphes, dunkelrothes, geruch- und geschmackloses Pulver oder compacte, rothbraune, oft metallisch glänzende Stücke mit muschligem Bruche. Sein specifisches Gewicht ist = 2,10. Er löst sich nicht in Schwefelkohlen-

stoff und den anderen Lösungsmitteln des gewöhnlichen Phosphors, ist nicht giftig, erleidet an der Luft keinerlei Veränderung und lässt sich nicht durch Reiben entzünden. Der amorphe Phosphor schmilzt und entzündet sich erst bei 260°. Bei Luftabschluss über diese Temperatur erhitzt, geht der rothe Phosphor wieder in gewöhnlichen über.

Der im Handel vorkommende amorphe Phosphor ist stets mehr oder minder noch mit gewöhnlichem Phosphor verunreinigt, welcher beim Aufbewahren an der Luft sich zu phosphoriger Säure und Phosphorsäure oxydirt und so dem Präparat eine saure Reaction und eine feuchte Beschaffenheit verleiht.

Als eine dritte Phosphormodification wird der sogenannte metallische oder rhomboëdrische Phosphor bezeichnet. Derselbe wird in fast schwarzen, glänzenden rhomboëdrischen Krystallen vom specifischen Gewichte 2,34 bei 15,5° erhalten, wenn man Phosphor mit Blei in zugeschmolzenen Röhren längere Zeit bis nahe zur Rothgluth erhitzt.

Prüfung des gewöhnlichen Phosphors. Der zur Verwendung kommende Phosphor sei möglichst farblos und durchscheinend. Derselbe enthalte neben kleinen Mengen von Arsen nur sehr geringe Spuren von Schwefel.

Um letztere beiden Verunreinigungen zu ermitteln, löst man 1,0 g Phosphor durch Kochen in 15 bis 20 g Salpetersäure, welche sich in einem Kölbchen befindet, auf und führt so den Phosphor in Phosphorsäure, den Schwefel in Schwefelsäure und das Arsen in Arsensäure über.

1) Ein Theil dieser Lösung mit der zehnfachen Menge Wasser verdünnt und mit etwas salpetersaurer Baryumlösung versetzt, gebe selbst nach längerem Stehen nur eine sehr schwache Trübung. (Schwefelsäure).

2) Der Rest der Lösung ist zunächst zur möglichsten Verjagung der Salpetersäure in einem Porcellanschälchen einzudampfen, der Rückstand mit Wasser aufzunehmen und die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff zu sättigen. Aus der Menge des nach 24 Stunden ausgeschiedenen gelben Schwefelarsens lässt sich dann ein Schluss auf die Quantität des Arsens, welches in dem zu prüfenden Phosphor vorhanden ist, ziehen. Ein Theil der von Salpetersäure befreiten Phosphorlösung kann auch nach Bettendorf (s. S. 149) durch Vermischen mit dem 2- bis 3 fachen Volum gesättigter Zinnchlorürlösung auf Arsen geprüft werden.

Anwendung. Abgesehen von verhältnissmässig kleinen Phosphormengen, welche zur Darstellung von Phosphorpräparaten und zur Tödtung schädlicher Thiere Verwendung finden, wird die Hauptmenge des producirten Phosphors zur Fabrikation von Zündhölzchen und anderen Zündwaaren verbraucht. Es ist nicht mit Bestimmtheit zu ermitteln, wem das Verdienst der Einführung des Phosphors in die Zündhölzchenindustrie gebührt. In Deutschland scheinen die Phosphorzündhölzer gleichzeitig von Kammerer in Ludwigsburg und Moldenhauer in Darmstadt eingebürgert zu sein. Die Zündmasse der gewöhnlichen Streichhölzer, welche auf die in geschmolzenen Schwefel getauchten Hölzchen aufgetragen wird, besteht im Wesentlichen aus einem Gemisch von Phosphor, der durch Gummi oder Leim fein vertheilt ist, mit Kienruss, Mennige und salpetersaurem Blei. An Stelle des letzten findet auch salpetersaures Kalium Anwendung. Nach der Entdeckung des amorphen Phosphors bemächtigte sich die Industrie dieses gefahrlosen Präparats durch Herstellung der sogenannten schwedischen Zündhölzchen. Die Zündmasse derselben enthält chlorsaures- und

dichromsaures Kalium, Mennige und Schwefelantimon, während die Reibfläche aus einem Gemisch von amorphem Phosphor mit Schwefelantimon oder Schwefelkies besteht.

Nachweis des Phosphors. Bei der allgemeinen Zugänglichkeit des Phosphors in Gestalt der Zündhölzchen gehören absichtliche und unabsichtliche Vergiftungen damit nicht zu den Seltenheiten. Der Nachweis einer Phosphorvergiftung — es handelt sich dabei nur um den gewöhnlichen, farblosen, giftigen Phosphor — ist mit grosser Leichtigkeit und Sicherheit zu führen, so lange der Phosphor sich noch im unoxydirten Zustande vorfindet, also nur kurze Zeit bis zu der Untersuchung verstrichen ist; sie kann sehr schwierig, unter Umständen sogar unmöglich sein, wenn zwischen Intoxication und Untersuchung ein Zeitraum (mehrere Wochen) dazwischen liegt, welcher eine vollständige Verwandlung des Phosphors in phosphorige Säure oder Phosphorsäure, namentlich unter Mitwirkung des Fäulniss- und Verwesungsprocesses, gestattet.

Bei Anwesenheit von unoxydirtem Phosphor, selbst bei sehr kleinen Mengen, werden in den meisten Fällen schon die Vorproben zu Resultaten führen. Dieselben sind folgende:

1) Eine Probe des Untersuchungsobjectes, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, stösst den eigenthümlichen Phosphorgeruch aus.

2) Dieselbe Probe im Dunkeln gelinde erwärmt, leuchtet und entwickelt leuchtende Phosphordämpfe.

3) Bringt man dieselbe Probe in einen Kolben oder ein Becherglas, in welche man in geeigneter Weise, etwa durch Einklemmen in den Kork, oder durch Aufkleben auf ein Uhrglas, ein mit neutraler salpetersaurer Silberlösung getränktes und ein mit verdünntem Bleiessig bestrichenes Papier eingesenkt hat, so zeigt sich bei längerem (12 bis 24 Stunden) Stehen in der Kälte, oder schneller bei gelinder Erwärmung eine Schwärzung des Silberpapiers, indem der entwickelte Phosphordampf schwarzes Phosphorsilber, die phosphorige Säure metallisches Silber abscheidet. Das Bleipapier soll nur gegen eine Täuschung durch Schwefelwasserstoff, welcher in faulenden organischen Substanzen zuweilen gebildet wird, und ebenfalls eine Schwärzung des Silberpapiers bewirken könnte, schützen.

Obschon durch diese Vorproben bereits die Anwesenheit des Phosphors meistens zur Genüge documentirt wird, so pflegt man doch, besonders bei genügendem Material, noch weitere Bestätigungsversuche auszuführen.

I. Verfahren von Mitscherlich. Diese häufig angewendete, höchst empfindliche und charakteristische Probe beruht auf der Flüchtigkeit des Phosphors mit den Wasserdämpfen und dem dabei, wenn die Operation im Dunkeln vorgenommen wird, auftretenden Leuchten. Zu diesem Behuf bringt man das zerkleinerte, eventuell mit Wasser genügend verdünnte Untersuchungsobject in den Kolben A (Fig. 93), säuert mit etwas Schwefelsäure oder Weinsäure an und erhitzt die Masse zum Kochen. Das Erhitzen kann bei genügender Verdünnung des Untersuchungsobjectes im Sand- oder Chlorcalciumbade geschehen. Ist die Masse consistenter, so empfiehlt es sich, um das Stossen und Anbrennen zu vermeiden, dieselbe im Wasserbade zu erhitzen und aus einem zweiten Kolben dann Wasserdämpfe durch dieselbe hindurch zu leiten. War Phosphor vorhanden, so verflüchtigt sich derselbe mit dem Wasserdämpfen. Dieselben werden durch das Rohr $b\,b$ in die von kaltem Wasser umspülte Kühlröhre $c\,c$ geleitet. War Phosphor in dem Untersuchungsobjecte vorhanden, so beobachtet man im Dunkeln oft stundenlang ein anhaltendes deutliches Leuchten, in Folge einer theilweisen Oxydation des Phosphordampfes zu phosphoriger Säure, und zwar macht sich dieses Leuchten an der Stelle bemerkbar,

wo der Dampf im Kühlrohr verdichtet wird. Waren die vorhandenen Phosphormengen nicht zu gering, so findet man am Ende der Destillation in dem Kolben *C* kleine Phosphorkügelchen, welche als *Corpus delicti* aufzubewahren sind. Jedenfalls lässt sich in dem wässerigen Destillate *C* die Anwesenheit der

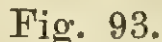


Fig. 93.

phosphorigen Säure durch salpetersaure Silber- und Quecksilberchloridlösung (s. dort) nachweisen. Selbstverständlich ist die Destillation im Dunkeln auszuführen. Ein Milligramm Phosphor in 200 g Untersuchungsobject bewirkt noch ein $^1/_2$ stündiges Leuchten.

Bei Gegenwart von Alkohol, Aether, Chloroform tritt das Leuchten erst ein, wenn jene Stoffe durch Destillation entfernt sind, und ist daher dann die Vorlage zu wechseln. Terpentinöl und ähnliche Körper von hohem Siedepunkt hindern zwar dauernd das Leuchten, nicht aber das Ansammeln von Phosphorkügelchen und phosphoriger Säure in dem vorgelegten Kolben.

II. Nach Dussart und Blondlot: Durch Grünfärbung der Wasserstoffflamme. Das zerkleinerte Untersuchungsobject wird nach dem Ansäuern und Ver-

dünnen mit Wasser in einen geräumigen Kolben, der mit einem doppelt durchbohrten Korke verschlossen ist, gebracht. In die eine Oeffnung des Korkes ist eine bis auf den Boden des Kolbens reichende Zuleitungsröhre, in die andere eine nur durch den Kork hindurchreichende Ableitungsröhre eingefügt. Die Zuleitungsröhre wird mit einem Kohlensäureentwicklungsapparate, die Ableitungsröhre mit einem Kugelapparate (Liebig'scher Kaliapparat), welcher neutrale salpetersaure Silberlösung enthält, in Verbindung gebracht. Ist die Luft aus dem Kolben und dem darin befindlichen flüssigen Untersuchungsobjecte durch das eingeleitete Kohlensäureanhydrid ausgetrieben, so erwärmt man denselben und setzt alsdann das Hindurchleiten von Kohlensäureanhydrid längere Zeit (2 bis 3 Stunden), unter fortwährender Erwärmung im Wasserbade, fort. War Phosphor vorhanden, so verflüchtigt sich derselbe unoxydirt und bewirkt in der vorgelegten Silberlösung eine Abscheidung von schwarzem Phosphorsilber. Letzteres wird abfiltrirt, ausgewaschen und in einen Wasserstoffentwicklungsapparat [1]) gebracht, dessen ausströmendes, zuvor durch ein Chlorcalciumrohr getrocknetes Gas man an einer Platinspitze (Spitze des Löthrohres) entzündet. Die Gegenwart des Phosphors macht sich durch einen grünen Flammenconus, namentlich wenn man die Wasserstoffflamme mit einer Porcellanschale niederdrückt, bemerkbar.

Dieser grüne Flammenconus ist jedoch nur im Dunkeln, oder bei schwachem Tageslichte deutlich sichtbar. Kann in einem Untersuchungsobjecte durch die Vorproben, die Mitscherlich'sche und die vorstehend beschriebene Dussart und Blondlot'sche Prüfungsmethode kein Phosphor nachgewiesen werden, so ist mit ziemlicher Sicherheit anzunehmen, dass unoxydirter Phosphor nicht in demselben vorhanden ist.

Wollte man, nachdem in vorstehender Weise die Abwesenheit von unoxydirtem Phosphor in dem Untersuchungsobjecte constatirt worden war, noch auf die Anwesenheit des nächsten Oxydationsproductes desselben: der phosphorigen Säure, Rücksicht nehmen, so würde dies in folgender Weise auszuführen sein:

Der wässerige Auszug des Untersuchungsobjectes wird in einen Wasserstoffentwicklungsapparat, in welchem aus reinem, phosphorfreiem Zink (vergl. die Anmerkung) und reiner verdünnter Schwefelsäure sich ein langsamer Gasstrom entwickelt, eingetragen. Das entweichende Wasserstoffgas, dem bei Anwesenheit von phosphoriger Säure, Phosphorwasserstoff beigemengt ist, wird wie oben erörtert in eine neutrale Auflösung von salpetersaurem Silber geleitet und der eventuell entstehende schwarze Niederschlag, welcher den grössten Theil des Phosphors als Phosphorsilber enthält, nach der Methode von Dussart und Blondlot (s. oben) geprüft.

Als Gegenmittel bei Phosphorvergiftung werden empfohlen eine Mischung aus 1 Thl. gebrannter Magnesia und 8 Thln. Chlorwasser, das Ganze verdünnt mit luftfreiem Wasser. Auch schwefelsaure Kupferlösung in kleinen Dosen, sowie ozonisirtes Terpentinöl sollen sich als Antidote bewährt haben.

---

[1]) Das zur Wasserstoffentwicklung benutzte Zink ist zuvor durch die Färbung der Flamme des daraus entwickelten und an einer Platinspitze entzündeten Wasserstoffs auf Phosphor zu prüfen.

Wasserstoffverbindungen des Phosphors.

Der Phosphor verbindet sich mit dem Wasserstoff in drei Verhältnissen:

PH^3: gasförmiger Phosphorwasserstoff,
P^2H^4: flüssiger Phosphorwasserstoff,
P^4H^2: fester Phosphorwasserstoff.

Gasförmiger Phosphorwasserstoff: PH^3. Um diese Verbindung darzustellen, erhitzt man in einem Kolben oder einer Retorte Phosphor mit Kalilauge oder Kalkmilch:

$3KOH$	+	$4P$	+	$3H^2O$	=	$3KH^2PO^2$	+	PH^3
Kalium-hydroxyd		Phosphor		Wasser		Unterphosphorigsaures Kalium		Phosphorwasserstoff

Das hierbei entwickelte Gas entzündet sich in Folge eines kleinen Gehaltes an flüssigem, selbstentzündlichem Phosphorwasserstoff, sobald es an die Luft kommt und zwar mit glänzend weisser Flamme, welche einen weissen, regelmässigen Ring von Phosphorsäureanhydrid ausgiebt. Durch starkes Abkühlen verliert das so dargestellte Phosphorwasserstoffgas seine Selbstentzündlichkeit, da die dieselbe verursachende Beimengung von flüssigem Phosphorwasserstoff: P^2H^4, verdichtet wird. Auch durch Erhitzen von unterphosphoriger- und phosphoriger Säure und deren Salzen, sowie durch Eintragen von Phosphorcalcium in Salzsäure, lässt sich gasförmiger, nicht selbstendzündlicher Phosphorwasserstoff bereiten.

Der Phosphorwasserstoff: PH^3, ist ein farbloses, unangenehm nach faulen Fischen riechendes, giftiges Gas, welches in reinem Zustande sich erst über 100^0 erhitzt, entzündet. Derselbe hat schwach basische Eigenschaften, indem er sich mit Brom- und Jodwasserstoff zu Phosphoniumbromid: PH^4Br, und Phosphoniumjodid: PH^4J, verbindet. Durch Behandlung mit Alkalien liefern diese Verbindungen wieder reines Phosphorwasserstoffgas:

PH^4J	+	KHO	=	PH^3	+	KJ	+	H^2O
Phosphonium-jodid		Kalium-hydroxyd		Phosphorwasserstoff		Jodkalium		Wasser

Flüssiger Phosphorwasserstoff: P^2H^4. Dieser unbeständige, leicht in festen und gasförmigen Phosphorwasserstoff zerfallende Körper entsteht durch Einwirkung von Wasser auf Phosphorcalcium:

Ca^2P^2	+	$4H^2O$	=	$2Ca(OH)^2$	+	P^2H^4
Phosphor-calcium		Wasser		Calcium-hydroxyd		Phosphorwasserstoff

Farblose, selbstentzündliche Flüssigkeit.

Fester Phosphorwasserstoff: P^4H^2. Erhalten durch Auflösen von Phosphorcalcium in warmer concentrirter Salzsäure bei Abschluss der Luft. Gelbes, am Lichte sich orange färbendes, geruch- und geschmackloses Pulver, welches sich erst gegen 200^0 oder durch heftigen Schlag entzündet.

Haloidverbindungen des Phosphors.

Die Haloide vereinigen sich mit dem Phosphor schon bei gewöhnlicher Temperatur, theilweise unter Entwicklung von Licht und Wärme. Je nach den Mengenverhältnissen ist die dabei resultirende Verbindung eine verschiedene.

Phosphortrichlorid, dreifach Chlorphosphor: PCl^3, wird erhalten durch Ueberleiten von trocknem Chlor über erhitzten Phosphor und Rectificiren der erhaltenen Flüssigkeit. Wasserhelle, stark rauchende, bei 78⁰ siedende Flüssigkeit vom specifischen Gewichte 1,616 bei 0⁰. Mit Wasser zerfällt es:

PCl^3	+	$3H^2O$	=	$3HCl$	+	H^3PO^3
Phosphortrichlorid		Wasser		Chlorwasserstoff		Phosphorige Säure

Phosphorpentachlorid, fünffach Chlorphosphor: PCl^5, bildet sich durch weitere Einwirkung von Chlor auf Phosphortrichlorid. Feste, weisse, an der Luft rauchende, krystallinische Masse, welche bei 100⁰ sublimirt, ohne vorher zu schmelzen, und bei weiterem Erhitzen, unter theilweiser Dissociation in Phosphortrichlorid und Chlor, sich in Dampf verwandelt. Bei 336⁰ ist die Dissociation eine vollständige. An feuchter Luft verwandelt es sich in Phosphoroxychlorid: $POCl^3$, eine farblose bei 110⁰ siedende Flüssigkeit vom specifischen Gewichte 1,7 bei 12⁰:

$$PCl^5 + H^2O = POCl^3 + 2HCl.$$

In viel Wasser löst sich diese Verbindung ebenso wie das Phosphorpentachlorid zu Phosphorsäure auf:

PCl^5	+	$4H^2O$	=	H^3PO^4	+	$5HCl$
Phosphorpentachlorid		Wasser		Phosphorsäure		Chlorwasserstoff

$POCl^3$	+	$3H^2O$	=	H^3PO^4	+	$3HCl$
Phosphoroxychlorid		Wasser		Phosphorsäure		Chlorwasserstoff

Die Bromverbindungen des Phosphors entsprechen denen des Chlors in der Zusammensetzung, den Eigenschaften und der Darstellung.

Phosphortribromid: PBr^3 (Flüssigkeit, bei 175⁰ siedend, 2,925 specif. Gew.).
Phosphorpentabromid: PBr^5 (gelber fester Körper).
Phosphoroxybromid: $POBr^3$ (feste Masse, bei 195⁰ siedend und 46⁰ schmelzend).

Auch das Jod vereinigt sich direct mit dem Phosphor zu festen krystallinischen Massen:

Phosphordijodid: PJ^2
Phosphortrijodid: PJ^3.

Das Fluor bildet ein gasförmiges Phosphorpentafluorid: PF^5.

Sauerstoff- und Sauerstoff-Wasserstoffverbindungen des Phosphors.

Der Sauerstoff bildet mit dem Phosphor zwei Oxyde:

P^2O^3: Phosphorigsäureanhydrid oder Phosphortrioxyd,
P^2O^5: Phosphorsäureanhydrid oder Phosphorpentoxyd.

Von Säuren des Phosphors sind bekannt:

H^2PO^3: Unterphosphorsäure,
H^3PO^2: Unterphosphorige Säure,
H^3PO^3: Phosphorige Säure,
H^3PO^4: Phosphorsäure,
$H^4P^2O^7$: Pyrophosphorsäure,
HPO^3: Metaphosphorsäure.

Phosphorigsäureanhydrid, Phosphortrioxyd: P^2O^3, wird erhalten durch Ueberleiten trockner Luft über schwach erhitzten, überschüssigen Phosphor. Dasselbe bildet weisse, voluminöse, amorphe Flocken von knoblauchartigem Geruche. An der Luft erhitzt verbrennt es zu Phosphorsäureanhydrid. In Wasser löst es sich unter Erwärmung zu phosphoriger Säure:

$$P^2O^3 + 3H^2O = 2H^3PO^3.$$

Phosphorpentoxyd, Phosphorsäureanhydrid: P^2O^5. Diese Verbindung entsteht durch Verbrennen von Phosphor in überschüssiger trockner Luft oder Sauerstoff. Das Anhydrid setzt sich dabei in lockeren, weissen Flocken am Boden und an den Wänden des betreffenden Gefässes an, und muss mit möglichster Schnelligkeit in vollkommen trockne Gefässe gebracht werden. Die reine Verbindung ist ohne Einwirkung auf trocknes Lackmuspapier. Sie ist äusserst hygroskopisch und wird daher häufig zum Trocknen von Gasen und Flüssigkeiten verwendet. In Wasser löst sich das Phosphorsäureanhydrid mit zischendem Geräusch zu Metaphosphorsäure:

$$P^2O^5 + H^2O = 2HPO^3.$$

Die sich von dem Phosphor ableitenden Säuren stehen mit Ausnahme der Unterphosphorsäure, deren Constitution noch nicht genügend festgestellt ist, in naher Beziehung zu einander. Sie leiten sich am einfachsten von einer hypothetischen, bisher noch nicht dargestellten Verbindung $H^3PO = O{=}P\begin{cases}-H\\-H\\-H\end{cases}$, welche in ihrer Zusammensetzung dem Phosphoroxychlorid: $POCl^3 = O{=}P\begin{cases}-Cl\\-Cl\\-Cl\end{cases}$, entspricht, ab. Denkt man sich in jener hypothetischen Verbindung ein Atom Wasserstoff durch Hydroxyl: OH, ersetzt, so gelangt man zu der einbasischen unterphosphorigen Säure: $O{=}P\begin{cases}-OH\\-H\\-H\end{cases}$; denkt man sich in gleicher Weise zwei

Atome Wasserstoff durch Hydroxyl: OH, ersetzt, so ergiebt sich die zweibasische phosphorige Säure: $O = P \begin{cases} OH \\ OH \\ H \end{cases}$ und schliesslich durch Ersatz der vorhandenen drei Wasserstoffatome durch Hydroxyl: HO, die dreibasische Phosphorsäure: $O = P \begin{cases} OH \\ OH \\ OH \end{cases}$. Also:

$O = P \begin{cases} H \\ H \\ H \end{cases}$	$O = P \begin{cases} OH \\ H \\ H \end{cases}$	$O = P \begin{cases} OH \\ OH \\ H \end{cases}$	$O = P \begin{cases} OH \\ OH \\ OH \end{cases}$
H^3PO	H^3PO^2	H^3PO^3	H^3PO^4
Hypothetisch	Unterphosphorige Säure. Einbasisch	Phosphorige Säure. Zweibasisch	Phosphorsäure. Dreibasisch

Von der dreibasischen Phosphorsäure leiten sich durch Austritt von Wasser die zwei anhydrischen Säuren $H^4P^2O^7$: Pyrophosphorsäure, und HPO^3: Metaphosphorsäure, in einfachster Weise ab. Erhitzt man die Phosphorsäure auf 200 bis 300⁰, so tritt aus zwei Molecülen derselben ein Molecül Wasser aus, unter Bildung von vierbasischer Pyrophosphorsäure:

$$2H^3PO^4 = H^2O + H^4P^2O^7$$

$$O = P \begin{cases} OH \\ OH \\ OH \end{cases} + \begin{matrix} HO \\ HO \\ HO \end{matrix} \Big\} P = O \;=\; H^2O \;+\; O = P \begin{matrix} -OH \\ -OH \end{matrix} \overset{O}{\frown} \begin{matrix} HO- \\ HO- \end{matrix} P = O$$

2 Mol. Phosphorsäure — Wasser — 1 Mol. Pyrophosphorsäure, Vierbasisch

Wird die Phosphorsäure bis zur schwachen Rothgluth erhitzt, so entsteht die zweite anhydrische Säure, die einbasische Metaphosphorsäure: HPO^3, indem aus einem Molecül Phosphorsäure ein Molecül Wasser austritt:

$$H^3PO^4 = H^2O + HPO^3$$

$$O = P \begin{cases} OH \\ OH \\ OH \end{cases} \;=\; H^2O \;+\; O = P \begin{cases} \!= O \\ OH \end{cases}$$

1 Mol. Phosphorsäure — Wasser — 1 Mol. Metaphosphorsäure. Einbasisch

Die Basicität der Phosphorsäuren bemisst sich somit nach der Anzahl der vorhandenen Hydroxylgruppen, und sind die verschiedenen Säuren, je nachdem sie ein-, zwei-, drei- oder viermal die Gruppe OH enthalten, als ein-, zwei-, drei- oder vierbasisch zu charakterisiren.

Unterphosphorsäure: H^2PO^3. Diese Säure bildet sich neben phosphoriger Säure und Phosphorsäure bei der langsamen Oxydation des Phosphors an feuchter Luft. Aus dem dabei entstandenen syrupösen Säuregemisch lässt

sich das Natriumsalz der Unterphosphorsäure: $NaHPO^3 + 3H^2O$, durch eine kalt gesättigte Lösung von essigsaurem Natrium abscheiden. Die Unterphosphorsäure ist eine farb- und geruchlose, stark saure, syrupartige Flüssigkeit, deren wässerige Lösung ohne Zersetzung längere Zeit gekocht werden kann. Die concentrirte Säure zersetzt sich beim Erhitzen zu phosphoriger Säure und Phosphorsäure. In Silberlösung erzeugt die Säure einen weissen Niederschlag, welcher bei Kochhitze nicht geschwärzt wird. (Unterschied von unterphosphoriger-, phosphoriger- und Phosphorsäure.)

Unterphosphorige Säure: H^3PO^2. Die wässerige Lösung dieser Säure entsteht durch Zerlegung von unterphosphorigsaurem Baryum, welches beim Kochen von Phosphor mit Barythydratlösung gebildet wird, durch verdünnte Schwefelsäure. Durch vorsichtiges Eindampfen der wässerigen Lösung in einer Platinschale, wobei man die Temperatur, ohne dass die Flüssigkeit ins Sieden kommt, erst bei 110° erhält, sie dann allmälig auf 130° steigert und Abkühlen der erkalteten Flüssigkeit in einem geschlossenen Gefässe unter 0°, lässt sich die unterphosphorige Säure wasserfrei in grossen, bei 17,4° schmelzenden, weissen Krystallblättern erhalten. Stärker erhitzt zerfällt sie in Phosphorwasserstoff und Phosphorsäure:

$$2H^3PO^2 = H^3PO^4 + PH^3.$$

Die Säure ist ein sehr kräftiges Reductionsmittel und scheidet in Folge dessen aus vielen Metallsalzlösungen, z. B. Gold- und Silberlösungen, Metall ab, indem sie sich dabei in Phosphorsäure verwandelt.

Obschon die unterphosphorige Säure drei Atome Wasserstoff enthält, ist sie doch nur eine einbasische Säure, da, wie oben erörtert, in derselben nur eine Hydroxylgruppe vorhanden ist. Ihre Salze werden Hypophosphite genannt. In trocknem Zustande sind dieselben an der Luft unveränderlich, auch ihre Lösungen lassen sich bei Luftabschluss ohne Zersetzung zum Sieden erhitzen, dagegen nehmen sie bei Luftzutritt Sauerstoff auf, und verwandeln sich allmälig in phosphorsaure Salze. In ihrem chemischen Verhalten gleichen sie der freien Säure. Durch lösliche Calcium-, Baryum- und Bleisalze werden die Salze der unterphosphorigen Säure nicht gefällt. (Unterschied von den phosphorigsauren und phosphorsauren Salzen.)

Phosphorige Säure: H^3PO^3. Die phosphorige Säure entsteht durch Lösen ihres Anhydrids in Wasser, sowie neben Phosphorsäure und Unterphosphorsäure bei der langsamen Oxydation des Phosphors an feuchter Luft. Am reinsten wird sie erhalten durch Zersetzung von Phosphortrichlorid mit Wasser:

$$PCl^3 + 3H^2O = 3HCl + H^3PO^3.$$

Dampft man diese Lösung ein und steigert zuletzt die Temperatur auf 180°, so bleibt eine dickflüssige Masse zurück, welche allmälig zu Krystallen erstarrt, die bei 70° schmelzen. Ueber 180° erhitzt zerfällt sie in Phosphorsäure und Phosphorwasserstoff:

$$4H^3PO^3 = 3H^3PO^4 + PH^3.$$

Die Krystalle lösen sich leicht in Wasser zu einer stark sauren, allmälig Sauerstoff absorbirenden Flüssigkeit. Schneller als durch die directe Einwirkung des Sauerstoffs wird die phosphorige Säure durch die Haloide und durch Salpetersäure in Phosphorsäure verwandelt. Sie ist ebenso wie die unterphosphorige Säure ein kräftiges Reductionsmittel und scheidet sie, ebenso wie ihre Salze, aus Lösungen von salpetersaurem Silber, salpetersaurem Quecksilberoxydul und Goldchlorid beim Erwärmen die betreffenden Metalle ab. Quecksilberchloridlösung wird zu Quecksilberchlorür (Calomel) reducirt:

$$2\,HgCl^2 + H^3PO^3 + H^2O = Hg^2Cl^2 + 2\,HCl + H^3PO^4$$

Quecksilberchlorid, Phophorige Säure, Wasser, Quecksilberchlorür, Chlorwasserstoff, Phosphorsäure

Die phosphorige Säure ist eine zweibasische Säure, indem von den vorhandenen drei Atomen Wasserstoff sich nur zwei leicht durch Metall ersetzen lassen, ein Verhalten, welches in der Formel $O = P \begin{cases} OH \\ OH \\ H \end{cases}$, die zwei Hydroxylgruppen enthält, eine Erklärung findet. Das dritte Wasserstoffatom ist nur sehr schwierig durch Metall zu ersetzen, dagegen ist es gelungen, in der phosphorigen Säure drei Atome Wasserstoff gegen organische Radicale, z. B. Aethyl: C^2H^5, auszutauschen, so dass die Möglichkeit einer Dreibasicität, welche eine Stütze in der Bildungsweise der freien Säure aus Phosphortrichlorid finden würde, nicht ausgeschlossen ist.

Die Salze der phosphorigen Säure werden Phosphite genannt. Von denselben sind die Alkalisalze in Wasser löslich, alle anderen aber schwerlöslich. Erhitzt zerfallen sie unter Wasserstoffentwicklung in pyrophosphorsaures Salz, einzelne Salze unter gleichzeitiger Bildung von Phosphormetall und Phosphorwasserstoff.

Phosphorsäure: H^3PO^4.

(P: 31,63; O: 65,31; H: 3,06;) oder (P^2O^5: 72,45; H^2O: 27,55.)

Syn.: *Acidum phosphoricum*, dreibasische Phosphorsäure, Orthophosphorsäure, gewöhnliche Phosphorsäure.

Geschichtliches. Das Verdienst der Entdeckung der Phosphorsäure und der ersten Bestimmung ihrer Eigenschaften gebührt Marggraf: 1746. Graham lehrte gewöhnliche Phosphorsäure, Pyrophosphorsäure und Metaphosphorsäure von einander unterscheiden.

Vorkommen. Freie Phosphorsäure ist in der Natur bisher nicht aufgefunden worden, dagegen finden sich die phosphorsauren Salze, wie bereits unter Phosphor erörtert, sehr verbreitet im Mineralreich, Thier- und Pflanzenreich.

Darstellung. Je nach dem Material, aus welchem die Phosphorsäure bereitet wird, unterscheidet man im Handel Phosphorsäure aus Knochen dargestellt: *Acidum phosphoricum ex ossibus*, und Phosphorsäure, durch Oxydation von Phosphor gewonnen: *Acidum phosphoricum e phosphoro*.

I. *Acidum phosphoricum ex ossibus*. Behufs Gewinnung der Phosphorsäure aus den Knochen digerirt man 3 Thle. Knochenasche einige Tage mit einem Gemisch aus 2 Thln. Schwefelsäure und 10 Thln. Wasser unter Anwendung von Wärme. Das in den Knochen enthaltene neutrale phosphorsaure Calcium und Magnesium wird durch die Schwefelsäure in freie Phosphorsäure und schwefelsaures Calcium und Magnesium zerlegt:

$Ca^3(PO^4)^2$	+	$3 H^2SO^4$	=	$2 H^3PO^4$	+	$3 CaSO^4$
Phosphorsaures Calcium		Schwefelsäure		Phosphorsäure		Schwefelsaures Calcium
$Mg^3(PO^4)^2$	+	$3 H^2SO^4$	=	$2 H^3PO^4$	+	$3 MgSO^4$
Phosphorsaures Magnesium		Schwefelsäure		Phosphorsäure		Schwefelsaures Magnesium

Die von dem ausgeschiedenen schwefelsauren Calcium getrennte Lösung wird zunächst stark eingedampft, dann noch mit etwas Schwefelsäure versetzt, um den gelöst gebliebenen Kalk als Gyps (schwefelsaures Calcium) abzuscheiden und schliesslich die Säure, nachdem sie durch Abgiessen davon getrennt worden, bis zum schwachen Glühen erhitzt. Der Rückstand wird hierauf in Wasser gelöst, die geklärte Flüssigkeit eingedampft, längere Zeit auf 300^0 erhitzt, um die freie Schwefelsäure zu verjagen, sodann nochmals gelöst, filtrirt und schliesslich zur gewünschten Concentration eingedampft.

Die auf diese Weise erzielte Säure enthält stets kleinere oder grössere Mengen von saurem phosphorsaurem Calcium und Magnesium neben schwefelsauren Salzen, welche sowohl auf Zusatz von Alkohol, als auch durch Ammoniak abgeschieden werden. Man hat versucht, die Säure von diesen Beimengungen durch Mischen mit Alkohol zu befreien, ohne jedoch dadurch ein reines Präparat erzielt zu haben. Auch durch Ueberführung der in Salpetersäure gelösten Knochenasche in phosphorsaures Blei durch Fällung mit essigsaurem Blei und Zerlegung des gut ausgewaschenen Niederschlags mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelsäure, hat man Phosphorsäure aus Knochen bereitet.

Die aus Knochen bereitete Phosphorsäure findet nur für technische Zwecke und zur Darstellung von phosphorsaurem Natrium Verwendung.

II. *Acidum phosphoricum e phosphoro seu officinale.* a) Durch Zerfliessenlassen von Phosphor an feuchter Luft (*Acidum phosphoricum per deliquium s. phosphaticum*). Um Phosphorsäure auf diese zwar langwierige, aber gefahrlose Weise zu bereiten, bringt man die Phosphorstangen in eine Anzahl unten verengte Glasröhren *a b* (Fig. 94), legt dieselben in einen

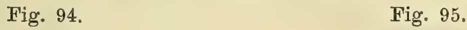




Fig. 94.


Fig. 95.

Glastrichter, welcher auf einer etwas Wasser enthaltenden Flasche steht, setzt in die Mitte derselben einen kleinen Porcellantiegel mit Wasser und bedeckt das Ganze mit einer tubulirten, nur lose verschlossenen, nach unten offenen

Glocke (Fig. 95 a. v. S.). Die durch die langsame Oxydation des Phosphors gebildete phosphorige Säure tropft in dem Maasse wie die Phosphorstangen allmälig verschwinden, in die untergestellte Flasche ab. An Stelle dieses leicht zu construirenden Apparates kann man sich auch folgender Vorrichtung bedienen: Die zu oxydirenden Phosphorstangen werden in einer geräumigen Porcellanschale auf feuchtes, zerstossenes Glas, jedoch so, dass dieselben einander nicht berühren, gelegt und das Ganze mit einer Glasplatte bedeckt an einen feuchten, kühlen Ort bis zum Verschwinden der Phosphorstangen, gestellt. Die so gewonnene aus einem Gemisch von Unterphosphorsäure, phosphoriger Säure und Phosphorsäure bestehende Säure ist behufs Ueberführung in Phosphorsäure, nachdem sie eventuell erst durch Eindampfen etwas concentrirt worden, mit etwas Salpetersäure in einer Porcellanschale zu kochen:

$$3H^3PO^3 + 2HNO^3 = 3H^3PO^4 + H^2O + 2NO$$

Phosphorige Säure — Salpetersäure — Phosphorsäure — Wasser — Stickoxyd

Die vollständige Ueberführung der Säure in Phosphorsäure giebt sich daran zu erkennen, dass eine Probe derselben nach der Verdünnung mit Wasser, weder Silberlösung reducirt, noch in Quecksilberchloridlösung beim Erwärmen eine Abscheidung von Quecksilberchlorür bewirkt. Ueber die weitere Behandlung siehe unten.

b) Durch Oxydation des Phosphors mit Salpetersäure. Zur Bereitung der officinellen Phosphorsäure bringt man in einen langhalsigen, mit flachem Boden versehenen Kolben 12 Thle. officineller Salpetersäure (30 Proc. HNO^3) und einen Theil gewöhnlichen, mit destillirtem Wasser abgespülten Phosphor. Man setzt alsdann den Kolben, welchen man mit einem Trichter bedeckt hat, auf ein flaches Sandbad und erwärmt allmälig. Sobald die Temperatur der Flüssigkeit auf 80 bis 90^0 gestiegen ist, tritt eine Reaction zwischen dem Phosphor und der Salpetersäure ein, indem ersterer auf Kosten der Salpetersäure, welche dabei zu Stickoxyd reducirt wird, sich zu phosphoriger Säure und Phosphorsäure oxydirt. Ist die Salpetersäure concentrirt, so wird nur Stickoxyd und Phosphorsäure gebildet:

$$3P + 5HNO^3 + 2H^2O = 3H^3PO^4 + 5NO$$

Phosphor — Salpetersäure — Wasser — Phosphorsäure — Stickoxyd

Hat die Salpetersäure dagegen nur obige Concentration, so entsteht neben Phosphorsäure stets phosphorige Säure und neben Stickoxyd auch wenig Untersalpetersäure:

$$3P + 5HNO^3 + 2H^2O$$

Phosphor — Salpetersäure — Wasser

$$= 2H^3PO^4 + H^3PO^3 + 4NO + NO^2$$

Phosphorsäure — Phosphorige Säure — Stickoxyd — Untersalpetersäure

Der Kolben füllt sich mit röthlich gelben Dämpfen, indem ein Theil des Stickoxyds durch den vorhandenen Sauerstoff zu Untersalpetersäure oxydirt wird, welche jedoch bald durch einen gelblich weissen Dampf verdrängt werden. Sollte in Folge zu starker Erwärmung die Einwirkung eine zu heftige werden, so nimmt man den Kolben einige Zeit von dem Sandbade ab. Zur besseren Vertheilung des geschmolzenen Phosphors kann man in den Kolben eine Schicht grob gestossenen, gut ausgewaschenen Glases bringen. An Stelle des Kolbens lässt sich auch eine geräumige Retorte mit Vorlage anwenden, wobei man die überdestillirende Salpetersäure von Zeit zu Zeit zurückgiessen kann.

Ist der Phosphor nahezu vollständig gelöst, so lässt man erkalten, giesst die saure Flüssigkeit in eine Porcellanschale mit ächter, unversehrter Porcellanglasur und dampft über freiem Feuer oder auf dem Sandbade an einem gut ventilirten Orte ein. Sobald die Flüssigkeit eine genügende Concentration erlangt hat, wirkt die durch das Eindampfen concentrirter gewordene Salpetersäure unter Entwicklung rother Dämpfe oxydirend auf die phosphorige Säure ein. Sollte die in der Flüssigkeit vorhandene Salpetersäure zur Umwandlung der phosphorigen Säure nicht ausreichen, so fügt man zu der eingedampften Säure von Zeit zu Zeit eine kleine Menge Salpetersäure, bis eine Reaction auf phosphorige Säure nicht mehr eintritt. Um letzteres zu constatiren nimmt man einige Tropfen mit einem Glasstabe aus der Schale heraus, verdünnt mit etwas Wasser, theilt in zwei Theile und versetzt den einen mit etwas salpetersaurer Silberlösung, den anderen mit einigen Tropfen Quecksilberchloridlösung. Erwärmt man alsdann beide Flüssigkeiten gelinde, so darf in ersterem Falle keine Schwärzung — Abscheidung von Silber —, in letzterem keine weissliche Trübung — Abscheidung von Quecksilberchlorür — sich bemerkbar machen. Ist die Phosphorsäure von phosphoriger Säure befreit, so ist zunächst durch weiteres Erhitzen die Salpetersäure zu entfernen. Dieser Punkt lässt sich einestheils daran erkennen, dass die erhitzte Flüssigkeit beim Umrühren keine orangen Dämpfe mehr exhalirt, anderentheils aber empfindlicher in der Weise, dass man einige Tropfen der Flüssigkeit mit etwas Wasser verdünnt, einen Tropfen verdünnte Indigolösung zugiebt und zum Kochen erwärmt. Es darf die blassbläuliche Färbung nicht verschwinden, anderenfalls ist noch Salpetersäure vorhanden und das Erhitzen weiter fortzusetzen. Zur weiteren Controle kann auch die Eisenvitriolreaction (s. unten) Verwendung finden.

Bei dem Eindampfen der Flüssigkeit, welche durch Oxydation des Phosphors durch Salpetersäure erhalten wird, beobachtet man bisweilen, in Folge mangelnder Salpetersäure, eine Schwärzung. Dieselbe rührt von ausgeschiedenem Arsen her, welches durch Einwirkung der vorhandenen phosphorigen Säure auf die aus dem Arsen des Phosphors gebildete Arsensäure enstanden ist:

$2H^3AsO^4$	+	$5H^3PO^3$	=	$5H^3PO^4$	+	$2As$	+	$3H^2O$
Arsensäure		Phosphorige Säure		Phosphorsäure		Arsen		Wasser

Unter Umständen kann sogar bei Mangel an Salpetersäure, bei dem Eindampfen eine Entwicklung von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoff in Folge der Zersetzung der phosphorigen Säure eintreten:

$4H^3PO^3$	=	PH^3	+	$3H^3PO^4$
Phosphorige Säure		Phosphorwasserstoff		Phosphorsäure

Die von phosphoriger Säure und Salpetersäure freie Phosphorsäure ist noch von Arsen, welches dem Phosphor stets beigemengt ist und in Folge der oxydirenden Wirkung der Salpetersäure in lösliche Arsensäure übergeführt wird, zu befreien. Zu diesem Behuf ist die eingedampfte Säure mit der fünffachen Menge destillirten Wassers zu verdünnen, die Lösung mit Schwefelwasserstoffgas zu sättigen und 24 bis 48 Stunden an einem warmen Orte (30 bis 40^0) bei Seite zu stellen.

Das abgeschiedene Schwefelarsen:

$2H^3AsO^4$	+	$5H^2S$	=	As^2S^3	+	$2S$	+	$8H^2O$
Arsensäure		Schwefelwasserstoff		Schwefelarsen		Schwefel		Wasser

wird durch Filtration getrennt und die Flüssigkeit zur Entfernung des überschüssigen Schwefelwasserstoffs im Wasserbade eingedampft, um schliesslich nach dem Erkalten durch Verdünnung mit Wasser auf das gewünschte specifische Gewicht gebracht zu werden.

Ist man nicht durch Zerfliessenlassen von Phosphor in der oben beschriebenen Weise — eine Vorrichtung, welche man am besten in fortwährender Thätigkeit lässt — im Besitz eines Gemisches von Phosphorsäure, phosphoriger Säure und Unterphosphorsäure, so bedient man sich am geeignetsten zur Darstellung der Phosphorsäure im pharmaceutischen Laboratorium des amorphen Phosphors, dessen Oxydation sehr schnell und ohne jede Gefahr bewirkt wird. Zu diesem Behuf bringt man in einen geräumigen Kolben 1 Thl. amorphen Phosphor und 12 Thle. officineller Salpetersäure, erhitzt die Mischung auf einem Sandbade bis zur beginnenden Einwirkung, hebt dann den Kolben von dem Sandbade ab und erwärmt erst dann wieder, wenn die erste heftige Einwirkung vorüber ist.

Sollte die Einwirkung so stark werden, dass ein Uebersteigen droht, so lässt dieselbe sich durch Zugiessen von etwas Wasser sofort mässigen. Ist aller Phosphor gelöst, so ist die Flüssigkeit, wie oben erörtert, von phosphoriger Säure, Salpetersäure und Arsensäure zu befreien.

1 Thl. Phosphor müsste theoretisch 15,8 Thle. 20 Proc. H^3PO^4 enthaltender Säure liefern, die praktische Ausbeute übersteigt jedoch kaum 12 bis 13 Thle., da der Phosphor nie vollkommen rein ist und stets etwas an phosphoriger Säure verloren geht:

$$\underset{31}{P} : \underset{98}{H^3PO^4} = 1 : x; \quad x = 3{,}16$$

$$20 : 100 = 3{,}16 : x; \quad x = 15{,}8$$

Eigenschaften. Die Phosphorsäure bildet in reinem, wasserfreiem Zustande durchsichtige, dem rhombischen Systeme angehörende Krystalle, welche bei 38,6^0 schmelzen. An feuchter Luft zerfliessen dieselben rasch zu einer farblosen, syrupartigen Flüssigkeit von stark saurem Geschmack. Auch in Alkohol lösen sich die Krystalle mit Leichtigkeit. Ueber 200^0 erhitzt verwandelt sich die Phosphorsäure unter Wasserabgabe in Pyrophosphorsäure:

$$2H^3PO^4 = H^2O + H^4P^2O^7,$$

und diese liefert unter weiterem Verlust von Wasser beim schwachen Glühen Metaphosphorsäure, welche beim intensiven Glühen sich langsam verflüchtigt:

$$H^4P^2O^7 = H^2O + 2HPO^3.$$

Die Phosphorsäure ist eine dreibasische Säure, deren Alkalisalze in Wasser löslich, die übrigen meistens in Wasser schwer oder unlöslich, leicht löslich aber in Salz- und Salpetersäure sind. Dieselben werden Phosphate genannt. Sie bildet drei Reihen von Salzen, je nachdem ein, zwei oder drei Atome Wasserstoff durch Metall ersetzt sind. Ist nur ein Atom Wasserstoff durch Metall ersetzt, so bezeichnet man ein solches Salz als ein primäres oder einbasisches oder zweifach saures, sind zwei Atome Wasserstoff durch Metall ersetzt, so heisst dasselbe ein secundäres oder zweibasisches oder einfach saures, und sind schliesslich alle

drei Atome Wasserstoff durch Metall ersetzt, so nennt man dasselbe ein tertiäres oder dreibasisches oder neutrales Salz. Z. B.:

$O=P\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases}$	$O=P\begin{cases}ONa\\OH\\OH\end{cases}$	$O=P\begin{cases}ONa\\ONa\\OH\end{cases}$	$O=P\begin{cases}ONa\\ONa\\ONa\end{cases}$
Phosphorsäure	Primäres oder einbasisches oder zweifach saures phosphorsaures Natrium	Secundäres oder zweibasisches oder einfach saures phosphorsaures Natrium	Tertiäres oder neutrales oder dreibasisch phosphorsaures Natrium

In ähnlicher Weise leiten sich die Salze zweiwerthiger Elemente von zwei Molecülen Phosphorsäure ab. Z. B.:

$\begin{array}{l}O=P\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases}\\O=P\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases}\end{array}$	$\begin{array}{l}O=P\begin{cases}OH\\OH\\O\end{cases}\!\!>Ca\\O=P\begin{cases}O\\OH\\OH\end{cases}\end{array}$	$\begin{array}{l}O=P\begin{cases}OH\\OH\\O\end{cases}\!\!>Ca\\O=P\begin{cases}O\\O\\O\end{cases}\!\!>Ca\end{array}$	$\begin{array}{l}O=P\begin{cases}O\\O\end{cases}\!\!>Ca\\\quad\;\; O>Ca\\O=P\begin{cases}O\\O\\O\end{cases}\!\!>Ca\end{array}$
2 Mol. Phosphorsäure	Saures oder einbasisch phosphorsaures Calcium	Zweibasisch oder secundäres phosphorsaures Calcium	Neutrales oder dreibasisch phosphorsaures Calcium

Die neutralen oder dreibasischen Salze werden beim Glühen nicht verändert; die secundären oder zweibasischen werden, wenn die Base eine nicht flüchtige ist, durch Glühen in pyrophosphorsaure Salze, die primären oder einbasischen in metaphosphorsaure Salze verwandelt:

$2\,Na^2HPO^4$	$=$	H^2O	$+$	$Na^4P^2O^7$
Zweibasisch phosphorsaures Natrium				Pyrophosphorsaures Natrium
NaH^2PO^4	$=$	H^2O	$+$	$NaPO^3$
Einbasisch phosphorsaures Natrium				Metaphosphorsaures Natrium

Erkennung. Die Phosphorsäure und ihre Salze charakterisiren sich durch eine Reihe bemerkenswerther Reactionen. Aus der mit Ammoniak neutralisirten Lösung der freien Säure, sowie aus den neutralen Lösungen der in Wasser löslichen Salze, fällt salpetersaures Silber gelbes phosphorsaures Silber: Ag^3PO^4, löslich in Salpetersäure und in Ammoniak; Eisenchlorid fällt gelblich weisses phosphorsaures Eisenoxyd: $FePO^4$, löslich in Salzsäure, ebenso in überschüssigem Eisenchlorid, unlöslich in Essigsäure; Blei-, Calcium-, Baryumsalze, sowie überhaupt alle neutralen Salze, mit Ausnahme der der Alkalien, geben mit neutralen phosphorsauren Salzen Niederschläge, welche in Mineralsäuren löslich sind.

Besonders charakteristisch ist das Verhalten der löslichen phosphorsauren Salze gegen ein Gemisch von schwefelsaurem Magnesium, Chlorammonium und Ammoniak (Magnesiamixtur), welches in nicht zu verdünnten Lösungen sofort, in sehr verdünnten erst nach einiger Zeit einen

krystallinischen Niederschlag von phosphorsaurem Ammonium-Magnesium: $MgNH^4PO^4 + 6H^2O$, unlöslich in Ammoniak, leicht löslich in Säuren, sogar in Essigsäure, liefert. Arsensäure liefert eine sehr ähnliche Reaction. Salpetersaure- oder essigsaure Uranlösung fällt aus neutralen oder essigsauren Lösungen der phosphorsauren Salze gelbes phosphorsaures Uranoxyd: $(UrO^2)HPO^4 + 3H^2O$. Die in Wasser unlöslichen phosphorsauren Salze werden leicht durch eine viel freie Salpetersäure enthaltende Lösung von molybdänsaurem Ammonium (siehe unten) erkannt. Bringt man eine salpetersaure Lösung des betreffenden Salzes oder eine nur Spuren von Phosphorsäure enthaltende, mit Salpetersäure angesäuerte Flüssigkeit mit einem grossen Ueberschuss von molybdänsaurer Ammoniaklösung zusammen und erwärmt die Mischung gelinde, so entsteht sogleich oder nach einiger Zeit ein gelber, körnig krystallinischer Niederschlag von phospho-molybdänsaurem Ammonium,

$$(3(NH^4)^2O + P^2O^5 + 22MoO^3 + 12H^2O),$$

nach Rammelsberg,

bei Gegenwart überschüssiger Molybdänlösung unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, löslich in Ammoniak. Diese Reaction empfiehlt sich zur Erkennung sehr kleiner Mengen von Phosphorsäure, namentlich in Gesteinen etc. Arsensäure ist jedoch zuvor durch Schwefelwasserstoff zu entfernen, da sie eine der Phosphorsäure sehr ähnliche Reaction liefert.

Quantitative Bestimmung.

a) Gewichtsanalytisch. Ist die Phosphorsäure in freiem Zustande oder an ein Alkali gebunden vorhanden, so scheidet man dieselbe am geeignetsten als phosphorsaures Ammonium-Magnesium ab, und wägt dasselbe als pyrophosphorsaures Magnesium: $M^2P^2O^7$. Zu diesem Behufe wird die neutrale oder schwach ammoniakalische Lösung des phosphorsauren Salzes mit einem genügenden Quantum vorräthig zu haltender Magnesiamixtur (auf 0,1 g P^2O^5 circa 10 ccm Magnesiamixtur) versetzt, hierauf noch $\frac{1}{3}$ des Gesammtvolums der Flüssigkeit 10 Proc. NH^3 enthaltenden Salmiakgeists zugefügt, und die Mischung 3 bis 4 Stunden bei Seite gestellt. Der entstandene Niederschlag ist alsdann auf einem Filter zu sammeln, und mit einem Gemisch aus 3 Thln. Wasser und 1 Thl. Ammoniak so lange auszuwaschen, bis das mit Salpetersäure angesäuerte Filtrat durch Silberlösung nicht mehr getrübt wird. Nach dem Trocknen wird der Niederschlag durch anfänglich schwaches, dann starkes Glühen in pyrophosphorsaures Magnesium: $Mg^2P^2O^7$, übergeführt und als solches gewogen.

Die Magnesiamixtur ist in folgender Weise zu bereiten:

100 Thle. krystallisirtes Chlormagnesium[1])

(oder an dessen Stelle 45 Thle. kohlensauren Magnesiums in Salzsäure qu. s. gelöst),

140 Thle. Chlorammonium,
700 „ 10-proc. Salmiakgeist,
1500 „ Wasser.

Nachdem die Lösung einige Tage gestanden, wird sie filtrirt.

---

1) Nicht schwefelsaures Magnesium, welches für verschiedene Bestimmungen unbrauchbar ist.

Die Berechnung der gefundenen Menge pyrophosphorsauren Magnesiums auf Phosphorsäure geschieht nach dem Ansatze:

$$\underset{(222)}{Mg^2P^2O^7} : \underset{(142)}{P^2O^5} = \text{gefundene Menge } Mg^2P^2O^7 : x$$

Zur Bestimmung der Phosphorsäure in Verbindungen, welche in Wasser unlöslich sind, löst man dieselben in verdünnter Salpetersäure, fällt die Phosphorsäure mit molybdänsaurem Ammonium, löst dann den gut ausgewaschenen Niederschlag von phospho-molybdänsaurem Ammonium in Ammoniak, und fällt alsdann die Phosphorsäure mit Magnesiamixtur.

Die Lösung des molybdänsauren Ammoniums bereitet man durch Auflösen von 150 g käuflichem molybdänsaurem Ammonium in wenig Ammoniak, Verdünnen mit Wasser auf 1 Liter und Eingiessen dieser Flüssigkeit unter Umrühren in 1 Liter officineller Salpetersäure[1]) (specifisches Gewicht 1,185).

Die weitere Ausführung der Bestimmung geschieht in folgender Weise: Die salpetersaure Lösung des zu bestimmenden phosphorsauren Salzes wird mit einem Ueberschuss obiger Lösung versetzt — auf 0,1 P^2O^5 100 ccm Molybdänlösung —, 4 bis 6 Stunden bei 50^0 digerirt, der gelbe Niederschlag nach dem Erkalten abfiltrirt und mit einem Gemisch aus 1 Thl. obiger Molybdänlösung und 3 Thln. Wasser ausgewaschen. Der gut ausgewaschene Niederschlag wird hierauf auf dem Filter in wenig warmer Ammoniakflüssigkeit (1 : 3 verdünnt) gelöst, das Filter mit Wasser nachgewaschen, das Filtrat annähernd mit Salzsäure neutralisirt, und mit einem genügenden Quantum Magnesiamixtur (auf 0,1 g P^2O^5 10 ccm obiger Mischung) und $1/3$ Volum Ammoniak, wie oben erörtert, versetzt. Das gefällte phosphorsaure Ammonium-Magnesium ist wie oben beschrieben als pyrophosphorsaures Magnesium zur Wägung und zur Berechnung zu bringen. Es wird sich jedoch empfehlen, das pyrophosphorsaure Magnesium schliesslich zur Entfernung von Spuren mitgefällter Molybdänsäure im Gebläse zu glühen.

b) Maassanalytisch. Die maassanalytische Bestimmung der Phosphorsäure, welche hauptsächlich zur Ermittelung des Phosphorsäuregehaltes in den sogenannten Superphosphaten Verwendung findet, beruht auf der Abscheidung derselben in essigsaurer Lösung durch salpetersaures- oder essigsaures Uran in der Kochhitze. Zur Markirung des zur Fällung erforderlichen Quantums an Uranlösung dient das gelbe Blutlaugensalz, welches den kleinsten Ueberschuss daran durch eine bräunliche Färbung anzeigt. Das in den Superphosphaten enthaltene, lösliche saure phosphorsaure Calcium: $CaH^4P^2O^8$, setzt sich dabei in nachstehender Weise um:

$$CaH^4(PO^4)^2 + 2[(UrO^2)(NO^3)^2] = 2[(UrO^2)HPO^4] + 2HNO^3 + Ca(NO^3)^2$$

$CaH^4(PO^4)^2$	$2[(UrO^2)(NO^3)^2]$	$2[(UrO^2)HPO^4]$	$2HNO^3$	$Ca(NO^3)^2$
Saures phosphorsaures Calcium	Salpetersaures Uranoxyd	Phosphorsaures Uranoxyd	Salpetersäure	Salpetersaures Calcium

Die Wirkung des gelben Blutlaugensalzes beruht auf folgender Gleichung:

$$2[(UrO^2)(NO^3)^2] + K^4Fe(CN)^6 = 2(UrO^2)Fe(CN)^6 + 4KNO^3$$

$2[(UrO^2)(NO^3)^2]$	$K^4Fe(CN)^6$	$2(UrO^2)Fe(CN)^6$	$4KNO^3$
Salpetersaures Uranoxyd	Ferrocyankalium	Ferrocyanuran	Salpetersaures Kalium

An Lösungen sind zu dieser Bestimmung erforderlich:

1) Eine Lösung von 35 bis 37 g salpetersaurem- oder essigsaurem Uran (ungefähr gewogen) auf 1 l Wasser. Benutzt man salpetersaures Uran, so fügt

---

[1]) Nicht umgekehrt.

man der Flüssigkeit noch 3 bis 4 g essigsaures Natrium zu, um die freie Salpetersäure zu binden. Hat man essigsaures Uran angewandt, so fügt man noch 4 bis 7 g *Acetum concentratum* der Lösung zu, um die Haltbarkeit derselben zu erhöhen. Die so bereiteten Lösungen sind, ehe man zur Filtration und Titerstellung schreitet, einige Tage der Ruhe zu überlassen.

2) Eine Lösung von 100 g essigsaurem Natrium in 100 g *Acetum concentratum* (beides ungefähr gewogen) und Wasser qu. s. zu 1 l.

3) Zur Titerstellung der Uranlösung ist ferner eine Lösung von neutralem phosphorsaurem Calcium in verdünnter Salpetersäure von genau bekanntem Gehalte erforderlich. Die Titerstellung der Uranlösung geschieht behufs Titration von Superphosphaten nicht gegen phosphorsaures Natrium, sondern muss zur Erzielung genauer Resultate, gegen saures phosphorsaures Calcium, unter Verhältnissen, die denen, welche in den Superphosphatlösungen obwalten, möglichst entsprechen, geschehen. Eine derartige Lösung von phosphorsaurem Calcium ist zu bereiten durch Auflösen von circa 5,5 g bei 100^0 getrockneten, neutralen phosphorsauren Calciums: $Ca^3 \begin{cases} PO^4 \\ PO^4 \end{cases}$ in wenig Salpetersäure und Wasser q. s. zu 1 l. Das hierzu erforderliche phosphorsaure Calcium bereitet man sich am besten selbst durch Fällung einer stark ammoniakalischen Chlorcalciumlösung durch phosphorsaures Natrium und anhaltendes Auswaschen des Niederschlages. Der Gehalt einer derartigen Lösung an P^2O^5 wird bestimmt, indem man 50 ccm davon in einem gewogenen Platinschälchen oder Platintiegel zur Trockne eindampft. Der Rückstand ist mit Ammoniak zu durchfeuchten, nochmals einzudampfen, hierauf zu glühen und zu wägen. Die Berechnung auf P^2O^5 geschieht in folgender Weise:

Angenommen, jene 50 ccm Lösung haben einen Rückstand von 0,2535 g $Ca^3(PO^4)^2$ beim Glühen hinterlassen, so ist anzusetzen:

$$\underset{310}{Ca^3(PO^4)^2} : \underset{142}{P^2O^5} = 0{,}2535 : x$$
$$x = 0{,}11612\ (P^2O^5).$$

50 ccm jener phosphorsauren Calciumlösung enthalten somit 0,11612 g P^2O^5 (entsprechend ungefähr einem Superphosphat von 12,5 Proc. P^2O^5).

Behufs Titerstellung der Uranlösung kann anstatt jener Lösung von phosphorsaurem Calcium in Salpetersäure auch die Lösung eines Superphosphates in Wasser Verwendung finden. Zu diesem Behufe löst man 20 g eines circa $12\frac{1}{2}$ procentigen Superphosphates unter Zusatz von 20 g essigsaurem Natrium und 20 g *Acetum concentratum* in 1 l Wasser auf, filtrirt nach einiger Zeit und bestimmt in 50 ccm dieser zur Titerstellung aufzubewahrenden Lösung mittelst molybdänsaurem Ammonium (s. oben) den Gehalt an P^2O^5. Zur Controle führe man zwei Bestimmungen neben einander aus.

Soll der Titer der Uranlösung eingestellt werden, so werden 50 ccm einer jener, dem Gehalt an P^2O^5 nach genau bekannten Phosphatlösungen mit 10 ccm obiger essigsaurer Natriumlösung in einer Kochflasche versetzt, und aus einer Bürette alsdann unter Umschwenken cubikcentimeterweise Uranlösung zugelassen, bis nach dem Aufkochen ein mit einem Glasstabe herrausgenommener Tropfen beim Auffallen auf ein Körnchen gepulvertes gelbes Blutlaugensalz, welches sich in Stecknadelknopfgrösse auf einem weissen Porcellanteller befindet, eine braunrothe Zone erkennen lässt. Hat man so annähernd das zur Ausfällung erforderliche Quantum Uranlösung ermittelt, so nimmt man von Neuem 50 ccm Calciumphosphatlösung, versetzt sie mit 10 ccm essigsaurer Natriumlösung und dann mit soviel Uranlösung, als nach der ersten Ermittelung nahezu zur Ausfällung der Phosphorsäure erforderlich war. Hierauf wird die

Mischung zum Kochen erhitzt, und zu der kochenden Flüssigkeit noch tropfenweise ($^1/_{10}$ ccm auf einmal) so viel Uranlösung gegeben, bis ein herausgenommener Tropfen mit Blutlaugensalz die braunrothe Reaction liefert. Diese Einstellung ist 2 bis 3 mal zu wiederholen, indem man jedesmal zu den angewendeten 50 ccm Calciumphosphatlösung, nach Zusatz von essigsaurem Natrium, möglichst annähernd das zur vollständigen Ausfällung erforderliche Quantum Uranlösung zugiebt, erst dann zum Kochen erhitzt und schliesslich nur die letzten Zehntelcubikcentimeter zu der stets kochenden Mischung zufliessen lässt.

Angenommen es seien so 19,3 ccm Uranlösung erforderlich gewesen, so entsprechen dieselben somit 0,11612 g P^2O^5, wenn wie oben ermittelt die angewendeten 50 ccm Calciumphosphatlösung 0,11612 P^2O^5 enthielten, oder:

$$1 \text{ ccm Uranlösung} = 0{,}0060166 \text{ g } P^2O^5.$$

Die essigsaure Uranlösung ist vor Licht geschützt aufzubewahren; die salpetersaure Uranlösung leidet hierdurch keine Veränderung.

Die maassanalytische Bestimmung eines Superphosphates ist nach M. Maerker[1]) behufs Erzielung richtiger Resultate in folgender Weise zu bewirken: 20 g des Superphosphates werden in einer Reibschale mit Wasser übergossen, die zusammengeballten Klümpchen ohne starkes Aufdrücken zertheilt, in eine Literflasche gespült, diese bis zur Marke mit Wasser gefüllt, mit einem Stöpsel verschlossen, einige Minuten tüchtig geschüttelt und alsbald durch ein trocknes Filter in ein trocknes Gefäss filtrirt. Das Filtrat ist hierauf durch Zusatz von essigsaurer Natriumlösung zu prüfen, ob ein Niederschlag von phosphorsaurem Eisen oder phosphorsaurer Thonerde entsteht. Sollte dies der Fall sein, so sind 200 ccm der filtrirten Superphosphatlösung mit 50 ccm obiger essigsaurer Natriumlösung zu versetzen. Der entstandene Niederschlag werde durch ein trocknes Filter in ein trocknes Gefäss abfiltrirt, alsdann 3 bis 4 mal mit kochendem Wasser ausgewaschen, getrocknet, geglüht und 0,47 davon als P^2O^5 in Rechnung gezogen. Das Filtrat vom phosphorsauren Eisen — selbstredend ohne das Waschwasser — wird zur Titration mit Uran benutzt (50 ccm desselben = 40 ccm ursprünglicher Lösung). Tritt keine Fällung von phosphorsaurem Eisen auf Zusatz von essigsaurem Natrium ein, so werden direct 50 ccm der Lösung nach Zusatz von 10 ccm essigsaurer Natriumlösung mit Uran titrirt. Auch hierbei wird es sich empfehlen, zwei Bestimmungen auszuführen, eine annähernde und eine zweite, bei der man gleich das möglichst genau schon bei der ersten ermittelte Quantum Uranlösung auf einmal zusetzt, dann erst zum Kochen erhitzt und schliesslich nur noch tropfenweise Uranlösung bis zur Reaction (siehe oben) zufliessen lässt.

Angenommen 50 ccm einer Lösung von 20 g Superphosphat in 1000 ccm Wasser haben zur Titration 20 ccm Uranlösung erfordert, so enthalten dieselben $20 \times 0{,}0060166 = 0{,}120332$ g P^2O^5, da 1 ccm Uranlösung je 0,0060166 g P^2O^5 entspricht.

50 ccm Phosphatlösung	=	0,120332 g P^2O^5	
1000 „ „	=	2,40662 „ „	oder
20 g Superphosphat	=	2,40662 „ „	
100 „ „	=	12,0332 „ „	

Wäre vor der Titration durch den Zusatz von essigsaurem Natrium phosphorsaures Eisen ausgeschieden worden, so würde der Gehalt desselben

---

[1]) Zeitschrift für Chemie, XII. Jahrgang.

an Phosphorsäure, wie oben erläutert, zu berechnen, und zu dem durch Titration gefundenen Gehalte noch hinzuzufügen sein. Enthalten die Superphosphate mehr als 1 Proc. phosphorsaures Eisen oder Thonerde, so ist es besser, den Phosphorsäuregehalt gewichtsanalytisch durch molybdänsaures Ammonium etc. zu bestimmen. Bei derartigen Phosphaten, besonders bei Superphosphaten aus Lahnphosphoriten wird es sich empfehlen, den betreffenden wässerigen Auszug derselben nicht durch Anreiben im Mörser, sondern durch Auswaschen auf dem Filter zu bereiten.

Enthalten die zu untersuchenden Superphosphate gleichzeitig Ammoniumsalze, so ist an Stelle des gebräuchlichen salpetersauren Urans essigsaures Uran anzuwenden oder es ist der Titer der salpetersauren Uranlösung gegen phosphorsaures Calcium, unter Zusatz von einer entsprechenden Menge Ammoniaksalz, einzustellen.

Sind die zu untersuchenden Superphosphate sehr reich — vielleicht 20 Proc. — an Phosphorsäure, so nimmt man von der wässerigen Lösung derselben nur 25 ccm oder man verdünnt, falls man doch vorziehen sollte 50 ccm zu nehmen, dieselben mit soviel Wasser, dass ungefähr eine $12^1/_2$ Proc. P^2O^5 haltige Lösung herauskommt.

Die Bestimmung der Phosphorsäure in Phosphoriten oder anderem unlöslichem phosphorsaurem Calcium (Knochen, Knochenkohle etc.) kann entweder durch Digestion mit Salpetersäure und Fällen der Lösung mit molybdänsaurem Ammonium geschehen, oder indem man dasselbe zunächst durch Digeriren oder Kochen mit Salzsäure in Lösung bringt, die Lösung eindampft, den Rückstand mit etwas Salpetersäure aufnimmt und man dann erst mit Molybdänlösung die Phosphorsäure fällt.

Phosphorite, welche eisenfrei sind oder nur wenig Eisen enthalten, lassen sich auch in folgender Weise aufschliessen und dann maassanalytisch bestimmen: 5 g des sehr feinen, gebeutelten Pulvers werden in einem Mörser mit 10 ccm 5 procentiger Schwefelsäure angerieben, fünf Minuten stehen gelassen, dann mit etwas Wasser verdünnt, absetzen gelassen, und die klare Flüssigkeit von dem Ungelösten in einen $^1/_4$ Literkolben abgegossen. Der Rückstand ist dann wiederholt mit Schwefelsäure anzureiben (in Summa vielleicht mit 100 ccm 5 Proc. enthaltender Schwefelsäure), das Ganze dann 4 bis 6 Stunden stehen zu lassen und schliesslich auf 250 ccm zu verdünnen. Von dieser Lösung sind 25 oder 50 ccm nach vorherigem Zusatz von essigsaurer Natriumlösung, wie oben beschrieben, mit Uran zu titriren.

Soll in Knochenkohle die Phosphorsäure maassanalytisch bestimmt werden, so digerirt man 10,0 derselben in fein gepulvertem Zustande einige Zeit mit Salzsäure, filtrirt, wäscht den Rückstand mit Wasser aus, neutralisirt das saure Filtrat annähernd mit Natriumhydrat und verdünnt dasselbe schliesslich genau auf 1000 cmm. 50 ccm davon sind alsdann nach Zusatz von 10 ccm essigsaurer Natriumlösung, wie oben erörtert, mit Uranlösung zu titriren.

Officinelle Phosphorsäure.

Die Phosphorsäure der Pharmacop. germ. ist eine klare, farb- und geruchlose Flüssigkeit von 1,120 specifischem Gewicht, entsprechend einem Gehalte an 20 Proc.: H^3PO^4 oder 14,5 Proc. P^2O^5. Dieselbe soll nur durch Oxydation von Phosphor, nicht aber aus Knochen gewonnen werden.

Die Reinheit derselben ergiebt sich durch folgende Reactionen:

1) Wärme. Einige Tropfen der Säure auf einem Platinblech oder in einem Platinschälchen erhitzt, müssen sich bei starkem Glühen vollständig verflüchtigen, ohne dabei ein Leuchten von Phosphorwasserstoff — aus etwa vorhandener phosphoriger Säure gebildet — oder eine Schwärzung von Aethylphosphorsäure, welche in der durch Alkohol gereinigten Phosphorsäure aus Knochen enthalten ist, herrührend, zu zeigen.

2) Calcium-, Magnesiumverbindungen. Mit dem 3- bis 4 fachen Volum Alkohol gemischt, oder mit Ammoniak übersättigt, zeige die Säure weder Trübung noch Fällung. (Unterscheidung von Acid. phosphor. ex ossibus.)

3) Salzsäure, phosphorige Säure. Auf Zusatz von salpetersaurer Silberlösung mache sich keinerlei Trübung bemerkbar. Fügt man tropfenweise Ammoniak zu, so entstehe ein gelber, in Salpetersäure und überschüssigem Ammoniak vollständig löslicher Niederschlag: Ag^3PO^4.

4) Phosphorige Säure. Die mit etwas Quecksilberchloridlösung versetzte Phosphorsäure werde beim Erwärmen nicht getrübt (Quecksilberchlorür, Hg^2Cl^2), ebensowenig werde sie, nachdem sie mit einem Tropfen übermangansaurer Kaliumlösung (1 : 1000) schwach rosa gefärbt ist, durch Erhitzen entfärbt.

5) Salpetersäure. a. Die mit einem Tropfen verdünnter Indigolösung schwach blau gefärbte Säure werde durch Kochen nicht entfärbt. b. Die mit einem gleichen Volum chemisch reiner concentrirter Schwefelsäure gemischte Phosphorsäure (1 bis 2,0) zeige bei dem Ueberschichten mit Eisenvitriollösung weder sofort, noch nach längerer Zeit eine braune Zone an der Berührungsfläche.

6) Schwefelsäure. Mit dem fünffachen Volum Wasser gemischt, werde die Säure auf Zusatz von salpetersaurer Baryumlösung nur nach einiger Zeit schwach getrübt. Kleine Mengen von Schwefelsäure sind in Folge des Schwefelgehaltes des Phosphors stets vorhanden.

7) Arsen. a. Sättigt man eine Probe der Säure mit Schwefelwasserstoff und lässt die Flüssigkeit wohl verschlossen längere Zeit stehen, so darf sich keine gelbe Färbung oder Fällung von Schwefelarsen bemerkbar machen. Dasselbe ist eventuell als solches, wie Seite 149 erörtert, zu charakterisiren. b. Die zur Syrupdicke eingedampfte Säure werde mit einem doppelten Volum gesättigter Bettendorf'scher Zinnchlorürlösung (s. S. 149) versetzt und ½ Stunde im Wasserbade erwärmt, es mache sich keine Braunfärbung (Arsen) bemerkbar. c. Durch Einbringen der Säure in den Marsh'schen Apparat kann dieselbe in noch besonders empfindlicher Weise auf Arsen geprüft werden (s. unter Arsen).

Gehalt der wässerigen Lösung von Orthophosphorsäure, H^3PO^4, an Phosphorsäureanhydrid, P^2O^5, nach J. Watts:

Specifisches Gewicht	Procente P^2O^5	Specifisches Gewicht	Procente P^2O^5	Specifisches Gewicht	Procente P^2O^5
1,508	49,60	1,328	36,15	1,153	18,81
1,492	48,41	1,315	34,82	1,144	17,89
1,476	47,10	1,302	33,49	1,136	16,95
1,464	45,63	1,293	32,71	1,124	15,64
1,453	45,38	1,285	31,94	1,113	14,33
1,442	44,13	1,276	31,03	1,109	13,25
1,434	43,95	1,268	30,13	1,095	12,18
1,426	43,28	1,257	29,16	1,081	10,44
1,418	42,61	1,247	28,24	1,073	9,53
1,401	41,60	1,236	27,30	1,066	8,62
1,392	40,86	1,226	26,36	1,056	7,39
1,384	40,12	1,211	24,79	1,047	6,17
1,376	39,66	1,197	23,23	1,031	4,15
1,369	39,21	1,185	22,07	1,022	3,03
1,356	38,00	1,173	20,91	1,014	1,91
1,347	37,37	1,162	19,73	1,006	0,79
1,339	36,74				

Die Umrechnung der Procente P^2O^5 in Procente H^3PO^4 geschieht nach dem Ansatze:

$$\underset{(142)}{P^2O^5} : \underset{(196)}{2\,H^3PO^4} = \text{Procente } P^2O^5 : x$$

Pyrophosphorsäure: $H^4P^2O^7$.

(P: 34,84; O: 62,92; H: 2,24); oder (P^2O^5: 79,77; H^2O: 20,23.)

Syn.: *Acidum pyrophosphoricum.*

Die Pyrophosphorsäure, welche weder frei noch in Salzen in der Natur fertig gebildet sich findet, wird bereitet durch längeres Erhitzen der gewöhnlichen Phosphorsäure auf 200 bis 300° (213°), bis eine Probe davon mit Ammoniak neutralisirt auf Zusatz von salpetersaurem Silber einen rein weissen Niederschlag: $Ag^4P^2O^7$, giebt:

$$2\,H^3PO^4 = H^2O + H^4P^2O^7.$$

Auch durch Zerlegung des pyrophosphorsauren Bleies, welches durch Fällung einer pyrophosphorsauren Natriumlösung mit salpetersaurem Blei erhalten wird, durch Schwefelwasserstoff, lässt sich die Pyrophosphorsäure darstellen.

Eigenschaften. Die Pyrophosphorsäure bildet eine krystallinische, in Wasser leicht lösliche Masse, deren Lösung bei gewöhnlicher Temperatur sich nur langsam verändert, jedoch beim Erwärmen unter Wasseraufnahme rasch in gewöhnliche Phosphorsäure übergeht. Beim Glühen verwandelt sich die Pyrophosphorsäure in Metaphosphorsäure:

$$H^4P^2O^7 = H^2O + 2HPO^3.$$

Die Pyrophosphorsäure ist eine vierbasische Säure, deren Salze Pyrophosphate genannt werden. Sie liefert jedoch nur zwei Reihen von Salzen, je nachdem 2 oder 4 Atome Wasserstoff durch Metall ersetzt werden:

O = P(OH)(OH) | O | O = P(OH)(OH)	O = P(ONa)(ONa) | O | O = P(ONa)(ONa)	O = P(OH)(ONa) | O | O = P(ONa)(OH)
Pyrophosphorsäure	Neutrales pyrophosphorsaures Natrium	Saures pyrophosphorsaures Natrium

Die Salze der Alkalien sind in Wasser löslich, die übrigen darin unlöslich, löslich jedoch in Säuren und theilweise sogar in einem Ueberschusse von pyrophosphorsaurem Alkali. Ihre Lösungen erleiden in der Kälte und beim Erwärmen keine Veränderung. Mit Säuren gekocht oder mit Soda geschmolzen, liefern die Salze Phosphate.

Von der Phosphorsäure unterscheidet sich die Pyrophosphorsäure dadurch, dass sie nach der Neutralisation mit Ammoniak mit salpetersaurem Silber einen weissen Niederschlag von pyrophosphorsaurem Silber: $Ag^4P^2O^7$, liefert, welcher in Ammoniak und Salpetersäure löslich ist. Molybdänsaures Ammonium bewirkt in salpetersaurer Lösung keine Fällung, so lange nicht eine Umwandlung der Pyrophosphorsäure in gewöhnliche Phosphorsäure stattgehabt hat.

Metaphosphorsäure: HPO^3.

(P: 38,75; O: 60,0; H: 1,25;) oder (P^2O^5: 88,75; H^2O: 11,25.)

Syn.: *Acidum phosphoricum glaciale.*

Diese Säure wird erhalten durch Erhitzen von Phosphorsäure oder Pyrophosphorsäure bis zur schwachen Rothgluth:

$$H^3PO^4 = H^2O + HPO^3$$
$$H^4P^2O^7 = H^2O + 2HPO^3.$$

Eine wässerige Lösung davon wird erhalten durch Zerfliessenlassen von Phosphorsäureanhydrid oder durch Auflösen desselben in Wasser:

$$P^2O^5 + H^2O = 2HPO^3.$$

Eigenschaften. Die reine Metaphosphorsäure bildet eine weiche klebrige Masse, welche an feuchter Luft zerfliesst. Die im Handel als glasige, eisähnliche Masse befindliche Säure verdankt diese Eigenschaft einem kleinen Gehalte an Kalk und Magnesia oder Natron. Bei starker Rothgluth verflüchtigt sich die Metaphosphorsäure.

Ihre wässerige Lösung verwandelt sich in der Kälte langsam, schneller beim Erwärmen in gewöhnliche Phosphorsäure.

Die Metaphosphorsäure ist eine einbasische Säure, deren Salze Metaphosphate genannt werden. Sie kann jedoch mehrere Reihen von Salzen bilden, indem sie die Fähigkeit besitzt, sich zu zwei, drei, vier und sechs Molecülen zu Dimetaphosphorsäure: $H^2P^2O^6$, Trimetaphosphorsäure: $H^3P^3O^9$, Tetrametaphosphorsäure: $H^4P^4O^{12}$ und Hexametaphosphorsäure: $H^6P^6O^{18}$, zu verbinden, eine Erscheinung, welche man als Polymerisation bezeichnet. Die Metaphosphorsäure unterscheidet sich von der gewöhnlichen Phosphorsäure dadurch, dass sie nach der Neutralisation mit Ammoniak mit salpetersaurem Silber einen weissen Niederschlag von metaphosphorsaurem Silber: $AgPO^3$, giebt, ferner auch, dass sie in freiem Zustande Eiweisslösung coagulirt, eine Eigenschaft, welche der gewöhnlichen Phosphorsäure und der Pyrophosphorsäure abgeht. Durch molybdänsaures Ammonium wird die reine Metaphosphorsäure in salpetersaurer Lösung nicht gefällt. Da jedoch sehr schnell eine Umwandlung in Phosphorsäure hierbei stattfindet, so tritt auch alsbald eine gelbe Fällung von Phosphomolybdänsäure ein.

Die gewöhnliche Phosphorsäure, Pyrophosphorsäure und Metaphosphorsäure sind somit besonders durch ihr Verhalten zu Eiweiss und salpetersaurem Silber leicht zu unterscheiden:

	Eiweiss (freie Säuren).	Salpetersaures Silber (mit Ammoniak neutralisirte Säuren).
H^3PO^4 :	coagulirt nicht	gelber Niederschlag: Ag^3PO^4.
$H^4P^2O^7$:	coagulirt nicht	weisser Niederschlag: $Ag^4P^2O^7$.
HPO^3 :	coagulirt	weisser Niederschlag: $AgPO^3$.

Verbindungen des Phosphors mit dem Schwefel.

Der Phosphor vereinigt sich direct mit dem Schwefel zu verschiedenen Verbindungen, deren Zusammensetzung bedingt wird durch die

Mengenverhältnisse, welche man von den beiden Elementen in Wechselwirkung treten lässt, und den dabei obwaltenden Umständen.

Durch gelindes Erwärmen von Phosphor und Schwefel unter Wasser, entstehen die flüssigen Verbindungen:

P^4S^2 oder P^2S: Schwefeldiphosphid,
P^4S: Schwefeltetraphosphid.

Durch Erhitzen von amorphem Phosphor mit gepulvertem Schwefel werden die festen Verbindungen:

P^4S^3 : Phosphorsesquisulfid,
P^2S^3 : Phosphortrisulfid,
P^2S^5 : Phosphorpentasulfid,

erhalten.

Arsen, As.

Atomgewicht 75. Moleculargewicht 300. Drei- und fünfwerthig.

Geschichtliches. Das Arsen war in Gestalt seiner beiden Schwefelverbindungen, dem Realgar und dem Auripigment, bereits im Alterthum bekannt. Die arsenige Säure — weisser Arsenik — scheint zuerst Geber im achten Jahrhundert bereitet zu haben, wogegen das metallische Arsen erst von Albertus Magnus im 13. Jahrhundert erkannt und später von Schröder: 1694 und Brandt: 1733 dargestellt worden ist.

Vorkommen. Das Arsen findet sich in der Natur gediegen in Gestalt von Scherben- oder Näpfchencobalt oder Fliegenstein; mit Sauerstoff verbunden als Arsenblüthe: As^2O^3; in Verbindung mit Schwefel als Realgar: As^2S^2, und als Auripigment: As^2S^3. Häufiger findet es sich in Verbindung mit Metallen in vielen Erzen und Mineralien, von denen die wichtigsten Arsenkies oder Mispickel: $FeAs^2 + FeS^2$; Glanzcobalt oder Cobaltglanz: $CoAs^2 + CoS^2$; Arsenikalkies: $FeAs^2$; Speisscobalt: $CoAs^2$; Weissnickelerz: $NiAs^2$; Kupfernickel: NiAs sind. Seltener finden sich die arsensauren Salze, wie Cobaltblüthe: $Co^3 \left\{\begin{matrix}AsO^4\\AsO^4\end{matrix}\right. + 8H^2O$; Pharmakolith: $2 \left.\begin{matrix}Ca\\H\end{matrix}\right\} AsO^4 + 5H^2O$; Skorodit: $Fe^2 \left\{\begin{matrix}AsO^4\\AsO^4\end{matrix}\right. + 4H^2O$, sowie ähnliche Verbindungen des Kupfers, Bleis etc. Kleine Mengen von Arsen kommen ferner in sehr vielen Mineralien vor, so z. B. in allen Schwefelkiesen, den Kupferkiesen, den Fahlerzen etc. Auch in einzelnen Mineralquellen und im Seewasser hat man dasselbe in kleiner Menge aufgefunden.

Darstellung. Das metallische Arsen kann gewonnen werden durch Sublimation des gediegen, als Scherbencobalt vorkommenden Arsens, oder durch Reduction des Arsenigsäureanhydrids durch Kohle:

$$\underset{\text{Arsenigsäure-anhydrid}}{As^2O^3} + \underset{\text{Kohle}}{3\,C} = \underset{\text{Arsen}}{2\,As} + \underset{\text{Kohlenoxyd}}{3\,CO}$$

Die Hauptmenge des Arsens, welche zur Härtung des Bleis in der Schrotfabrikation Verwendung findet, wird durch Sublimation des Arsenkieses in röhrenförmigen Gefässen, die in einem Galeerenofen erhitzt werden, gewonnen. Das sublimirende Arsen setzt sich an den hinteren, kälteren Theilen der Thonröhren, oder in den Blechvorlagen, mit welchen dieselben versehen sind, als eine schwarze, krystallinische Masse ab:

$$\underbrace{FeAs^2 + FeS^2}_{\text{Arsenkies}} = \underset{\text{Arsen}}{2\,As} + \underset{\text{Schwefeleisen}}{2\,FeS}$$

Eigenschaften. Das metallische Arsen ist in mehreren allotropen Modificationen bekannt:

1) Als krystallinisches Arsen.

2) Amorph als schwarze glänzende Masse (Arsenspiegel) und als graues amorphes Pulver. Letztere beiden Modificationen werden erhalten durch Sublimation von Arsen im Wasserstoffstrome, wobei dasselbe in der Nähe der erhitzten Stelle krystallinisch, in einiger Entfernung als schwarze, glänzende Masse, und noch weiter davon als graues Pulver sich absetzt. Die beiden amorphen Modificationen haben das specifische Gewicht 4,71 und gehen auf 360⁰ erhitzt wieder in die krystallisirte Modification über. In letzterer Gestalt — gewöhnliche Modification — bildet das Arsen stahlgraue, glänzende, spitze Rhomboëder vom specifischen Gewicht 5,73. Das specifische Gewicht des citronengelben, stark nach Knoblauch riechenden Dampfes beträgt bei 860⁰ 10,2 (Luft = 1) oder 150 (H = 1), woraus hervorgeht, dass das Arsen ebenso wie der Phosphor im Molecül vier Atome enthält (s. S. 64 u. 68).

An trockner Luft verändert sich das Arsen nicht, an feuchter überzieht es sich in Folge theilweiser Oxydation mit einer grauschwarzen Schicht. An der Luft erhitzt verbrennt es zu Arsenigsäureanhydrid, unter Entwicklung eines starken Knoblauchgeruches. Bei Luftabschluss erhitzt, verflüchtigt sich das Arsen unverändert, ohne vorher zu schmelzen.

In Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure ist das Arsen unlöslich, durch Salpetersäure wird es je nach der Concentration der Säure und der Dauer der Einwirkung zu arseniger Säure oder Arsensäure, durch Königswasser zu Arsensäure oxydirt.

Das metallische Arsen findet hauptsächlich Verwendung zur Darstellung arsenhaltigen Bleis in der Schrotfabrikation. Kleine Mengen des natürlich als Scherbencobalt vorkommenden oder durch Sublimation gewonnenen Metalls dienen auch unter dem Namen Fliegenstein zur Bereitung von Fliegenwasser, indem dasselbe mit Wasser übergossen eine theilweise Oxydation zu arseniger Säure erleidet.

Erkennung. Das metallische Arsen ist leicht zu erkennen an dem braunschwarzen, glänzenden Sublimat — Arsenspiegel — welches dasselbe beim Erhitzen in einem engen, unten zugeschmolzenen Glasröhr-

chen liefert, sowie an dem eigenthümlichen Knoblauchgeruche, welcher bisweilen schon bei dieser Probe, noch mehr bei dem Erhitzen auf der Kohle, in der inneren Löthrohrflamme, sich bemerkbar macht.

Wasserstoffverbindungen des Arsens.

AsH^3 : Gasförmiger Arsenwasserstoff,
As^2H^2 : Fester Arsenwasserstoff.

Gasförmiger Arsenwasserstoff: AsH^3.

Dieses Gas bildet sich, wenn Wasserstoff im Entstehungsmomente auf arsenige Säure, Arsensäure oder deren Salze einwirkt. In reinem Zustande wird es erhalten durch Behandlung einer durch Zusammenschmelzen von Zink und Arsen bereiteten Legirung mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure.

Eigenschaften. Der Arsenwasserstoff ist ein farbloses, unangenehm riechendes, giftiges Gas, vom specifischen Gewicht 2,69 (Luft = 1). Bei — 40^0 verwandelt es sich in eine farblose Flüssigkeit.

Angezündet verbrennt das Gas mit bläulichweisser Flamme zu Arsenigsäureanhydrid und Wasser, kühlt man jedoch die Flamme durch eine hineingehaltene Porcellanschale ab, so verbrennt nur der Wasserstoff und das Arsen setzt sich als braunschwarzer Anflug darauf ab (Arsenflecke). Wird das Gas durch eine Glasröhre geleitet, die an mehreren Stellen zum Glühen erhitzt ist, so wird dasselbe in Wasserstoff und Arsen, welches sich hinter den erhitzten Stellen als glänzender Metallspiegel ansetzt, zerlegt. Aus Lösungen von Gold- und Silbersalzen fällt Arsenwasserstoff die Metalle und verwandelt sich dabei in arsenige Säure.

Ueber die Bedeutung des Arsenwasserstoffs in der gerichtlichen Chemie siehe weiter unten.

Fester Arsenwasserstoff: As^2H^2. Braune, sammetartige Masse, erhalten durch Zersetzung von Arsennatrium mit Wasser.

Haloidverbindungen des Arsens.

Arsentrichlorid: $AsCl^3$. Farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit vom specifischen Gewichte 2,2 bei 0^0 und dem Siedepunkte 134^0. Dasselbe wird erhalten durch Ueberleiten von trocknem Chlor über gepulvertes Arsen, oder durch Destillation eines Gemisches von Kochsalz, Arsenigsäureanhydrid und concentrirter Schwefelsäure. Auch durch Kochen von Lösungen der arsenigen Säure mit Salzsäure wird Arsentrichlorid gebildet und verflüchtigt. Mit wenig Wasser gemischt, bilden sich nach einiger Zeit Nadeln von Arsenoxychlorür: $AsOCl + H^2O = As(OH)^2Cl$.

Viel Wasser verwandelt das Arsentrichlorid in Arsenigsäureanhydrid und Salzsäure.

Arsentribromid: $AsBr^3$. Farblose, zerfliessliche Krystalle. Schmelzpunkt 20 bis 25°; Siedepunkt 220°.

Arsentrijodid: AsJ^3. Die als *Arsenum jodatum* angewendete Verbindung wird erhalten durch Zusammenschmelzen eines innigen Gemisches aus 1 Thl. feingepulvertem Arsen und 5½ Thln. Jod. Rothbraune, in Schwefelkohlenstoff und Aether lösliche und daraus in blätterigen Krystallen zu erhaltende Masse. In Wasser löst sich das Jodarsen unter theilweiser Zersetzung in Jodwasserstoff und arsenige Säure.

Die Reinheit ergiebt sich durch die Flüchtigkeit und Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff und Aether.

Sauerstoff- und Sauerstoff-Wasserstoffverbindungen des Arsens.

Der Sauerstoff verbindet sich mit dem Arsen zu zwei Oxyden:

As^2O^3 : Arsenigsäureanhydrid oder Arsentrioxyd,
As^2O^5 : Arsensäureanhydrid oder Arsenpentoxyd.

An Säuren sind bekannt:

H^3AsO^3 : Arsenige Säure,
$HAsO^2$: Metarsenige Säure,
H^3AsO^4 : Arsensäure,
$H^4As^2O^7$: Pyroarsensäure,
$HAsO^3$: Metarsensäure.

Arsenigsäureanhydrid, Arsentrioxyd: As^2O^3.

(As : 75,76; O : 24,24.)

Syn.: *Acidum arsenicosum, arsenicum album.* Arsenikblumen, Arsenik, weisser Arsenik, Hüttenrauch, Giftmehl.

Geschichtliches. Das Arsenigsäureanhydrid scheint schon im achten Jahrhundert von Geber durch Erhitzen von Schwefelarsen bereitet worden zu sein. Mit Sicherheit datirt jedoch die Kenntniss desselben erst aus dem elften Jahrhundert.

Darstellung. Das Arsenigsäureanhydrid wird in grossen Mengen durch Rösten (Erhitzen bei Luftzutritt) arsenhaltiger Minerale, namentlich von Arsenkies und Arsenikalkies, und Condensation der Dämpfe in langen Kanälen (Giftkanälen) oder Kammern (Giftkammern) gewonnen. Das so erzielte pulverige Sublimat kommt theils direct unter dem Namen Giftmehl in den Handel, theils wird es einer nochmaligen Sublimation in kesselartigen, eisernen Gefässen unterworfen und gelangt dann als durchscheinende, compacte Masse — Arsenikglas — zur Verwendung.

Eigenschaften. Das im Handel meistens vorkommende Arsenigsäureanhydrid ist das nach vorstehender Methode gewonnene Arsenikglas oder das amorphe Arsenigsäureanhydrid. Dasselbe bildet glasartige,

mehr oder minder durchsichtige, vollkommen amorphe Massen vom specifischen Gewicht 3,738. Beim Aufbewahren wird dasselbe, allmälig von aussen nach innen zu vorschreitend, undurchsichtig und verwandelt sich so in eine milchweisse, porcellanartige Masse, welche aus krystallinischem Arsenigsäureanhydrid besteht. Gleichzeitig findet dabei eine Verminderung des specifischen Gewichtes statt, indem dasselbe auf 3,69 sinkt. Während ferner das amorphe Arsenigsäureanhydrid vor der Verflüchtigung, welche gegen 200^0 stattfindet, schmilzt, verdampft die krystallinische Verbindung beim Erhitzen, ohne zuvor zu schmelzen. Schneller als bei der Aufbewahrung geht die amorphe Modification in salzsaurer Lösung in die krystallinische über. Wird nämlich das amorphe Anhydrid durch Erwärmen in Salzsäure gelöst, und die Flüssigkeit zum Erkalten bei Seite gestellt, so bemerkt man im Dunkeln bei der Ausscheidung eines jeden Krystalles ein blitzartiges Leuchten, welches nicht auftritt bei der Umkrystallisation der krystallisirten Modificationen. Umgekehrt lässt sich das krystallinische Anhydrid durch ein längeres Erwärmen auf eine dem Sublimationspunkte nahe Temperatur — circa 200^0 — wieder in die amorphe Modification verwandeln.

Das krystallisirte Arsenigsäureanhydrid tritt in zwei verschiedenen Krystallformen auf, ist also dimorph. Bei der Condensation seines Dampfes, sowie aus seinen Lösungen in Wasser oder Salzsäure, scheidet es sich in glasglänzenden, regulären Octaëdern und Tetraëdern ab; zuweilen findet sich das Arsenigsäureanhydrid in den Canälen der Röstöfen jedoch auch in rhombischen Prismen. In Wasser löst sich das Arsenigsäureanhydrid nur schwierig zu einer schwach sauren, vielleicht das Hydrat desselben: H^3AsO^3, enthaltenden Flüssigkeit auf, aus der sich jedoch beim Verdunsten das Anhydrid: As^2O^3, unverändert wieder abscheidet. Die beiden Modificationen zeigen jedoch hierbei einen wesentlichen Unterschied, denn während das krystallisirte Anhydrid bei 15^0 und bei eintägiger Berührung sich nur im Verhältniss von 1 : 355 in Wasser löst, bedarf das amorphe zur Lösung auf 1 Thl. nur 108 Thle. Wasser. War dagegen die Lösung in der Siedehitze bereitet und dieselbe dann 24 Stunden lang einer Temperatur von 15^0 überlassen worden, so ist 1 Thl. krystallisirtes Arsenigsäureanhydrid in ungefähr 46 Thln. Wasser, 1 Thl. amorphes Arsenigsäureanhydrid in nahezu 30 Thln. Wasser gelöst. (A. Buchner.)

In Alkohol und in Aether lösen sich nur geringe Mengen des Arsenigsäureanhydrids. Auch diese Lösungmittel nehmen von der amorphen Verbindung mehr auf, als von der krystallisirten.

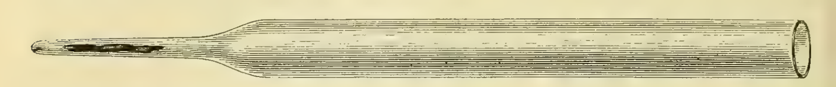
Erkennung. Das Arsenigsäureanhydrid, welches wegen seiner Farb-, Geruch- und Geschmacklosigkeit zuweilen absichtliche und unabsichtliche Vergiftungen veranlasst, lässt sich in fester Gestalt leicht durch eine Anzahl charakteristischer Reactionen erkennen.

1) Wird ein Körnchen Arsenigsäureanhydrid langsam in einem unten geschlossenen Glasröhrchen erhitzt, so sublimirt dasselbe und setzt sich

an den kälteren Theilen in Gestalt kleiner, stark glänzender Octaëder ab, welche an ihrer charakteristischen Gestalt, selbst wenn die Menge des angewendeten Anhydrids eine sehr geringe war, noch leicht und sicher mit der Lupe oder dem Mikroskop zu erkennen sind.

2) Bringt man ein Körnchen Arsenigsäureanhydrid in die Spitze eines schwer schmelzbaren Glasröhrchens von beistehender Form (Fig. 96),

Fig. 96.



schiebt darüber einen frisch ausgeglühten Kohlensplitter, bringt diesen durch Erhitzen zum Glühen und erhitzt dann ebenfalls das in der Spitze des Röhrchens befindliche Arsenigsäureanhydridkörnchen, ohne die Kohle aus der Flamme zu bringen, so setzt sich oberhalb der Kohle ein Metallspiegel von Arsen ab, indem das verdampfende Anhydrid durch die glühende Kohle zu Metall reducirt wird (Fig. 97).

Fig. 97.



3) Fügt man zur wässerigen Lösung des Arsenigsäureanhydrids Schwefelwasserstoffwasser, so tritt nur eine gelbe Färbung ein; ein Zusatz von Salzsäure bewirkt jedoch sofort einen gelben Niederschlag von Schwefelarsen: As^2S^3, unlöslich in Salzsäure, leicht löslich in Ammoniak, kohlensaurem Ammonium und Schwefelammonium.

4) Salpetersaure Silberlösung bewirkt in der wässerigen Lösung keine Fällung, fügt man aber vorsichtig tropfenweise Ammoniakflüssigkeit zu, so scheidet sich ein gelber Niederschlag von arsenigsaurem Silber: Ag^3AsO^3 aus, welcher in einem Ueberschusse von Ammoniak sich wieder löst und auf Zusatz von Salpetersäure von Neuem zum Vorschein kommt. Ein Ueberschuss von Salpetersäure löst ihn wieder auf:

$$As^2O^3 + 3\,H^2O + 6\,AgNO^3 = 2\,Ag^3AsO^3 + 6\,HNO^3.$$

Erwärmt man die ammoniakalische Lösung des gelben Niederschlags, so findet eine Abscheidung von metallischem Silber unter gleichzeitiger Bildung von Arsensäure statt. Das Filtrat liefert daher nun, nach der Neutralisation mit Salpetersäure, auf Zusatz von Silberlösung einen rothbraunen Niederschlag von arsensaurem Silber: Ag^3AsO^4.

5) Schwefelsaure Kupferlösung erzeugt nach vorsichtigem Zusatz von etwas verdünnter Kalilauge in den Lösungen der arsenigen Säure einen gelblichgrünen Niederschlag von arsenigsaurem Kupfer: $CuHAsO^3$:

$$As^2O^3 + 3\,H^2O + 2\,CuSO^4 = 2\,CuHAsO^3 + 2\,H^2SO^4.$$

Ein Ueberschuss von Kalilauge löst denselben mit blauer Farbe wieder auf und bewirkt beim Erhitzen der Mischung eine Abscheidung von rothem Kupferoxydul.

6) Erwärmt man eine Lösung von Arsenigsäureanhydrid in Salzsäure auf einem blanken Kupferbleche, so bildet sich selbst bei starker Verdünnung ein stahlgrauer Fleck von Arsenkupfer.

Prüfung. Zu medicinischen Zwecken soll nur die resublimirte, glasige oder porcellanartige Verbindung zur Verwendung kommen. Die Reinheit derselben ergiebt sich durch die vollständige Flüchtigkeit und die Löslichkeit in Wasser oder verdünntem Ammoniak. Die Abwesenheit von Schwefelarsen und Antimonoxyd documentirt sich ausser durch die vollkommene Löslichkeit in Wasser noch dadurch, dass man eine Probe des Arsenigsäureanhydrids mit der 2- bis 3-fachen Menge reinen kohlensauren Kaliums kocht und die Lösung heiss in stark ammoniakalische Silberlösung hinein filtrirt. Es darf keine Schwärzung von reducirtem Silber (Antimonoxyd) oder gebildetem Schwefelsilber (Schwefelarsen) eintreten.

Arsenige Säure: H^3AsO^3. Die arsenige Säure ist in freiem Zustande nicht bekannt, indem sich aus den Lösungen des Anhydrids, welche jedenfalls, wie sich durch die saure Reaction documentirt, arsenige Säure enthalten, dasselbe unverändert wieder abscheidet. In ihren Salzen, welche bei der Behandlung des Anhydrids mit Basen entstehen, tritt sie als eine schwache dreibasische Säure: $As(OH)^3$ oder als einbasische: $AsO.OH$, metarsenige Säure ($H^3AsO^3 - H^2O$) auf. Dieselben werden Arsenite oder Metarsenite genannt. Die Salze der Alkalien sind in Wasser löslich, die der übrigen Metalle unlöslich, löslich aber in verdünnten Säuren. Die löslichen, neutralen Salze geben mit Silberlösung einen gelben, mit Kupferlösung einen gelbgrünen und mit Eisenchloridlösung einen rostbraunen Niederschlag. Oxydationsmittel, wie Salpetersäure oder die Haloide, führen die arsenige Säure in Arsensäure über.

Arsensäureanhydrid, Arsenpentoxyd, As^2O^5. Dieses Anhydrid wird durch Erhitzen der Arsensäure bis zur dunklen Rothgluth als eine weisse, schmelzbare, glasartig erstarrende Masse erhalten:

$$2H^3AsO^4 = As^2O^5 + 3H^2O.$$

Bei stärkerer Glühhitze zerfällt es in Arsenigsäureanhydrid und Sauerstoff:

$$As^2O^5 = As^2O^3 + 2O.$$

In Wasser löst sich das Arsensäureanhydrid langsam zu Arsensäure auf.

Arsensäure: H^3AsO^4. Die Darstellung der Arsensäure geschieht durch Erhitzen von Arsenigsäureanhydrid mit Salpetersäure und Verdunstenlassen der so erhaltenen Lösung. Aus der syrupartigen Flüssigkeit scheidet sie sich bei niederer Temperatur in kleinen rhombischen Tafeln oder Prismen ab: $2H^3AsO^4 + H^2O$, welche an der Luft zerfliessen und bei 100^0 ihr Krystallwasser abgeben. Die Arsensäure ist eine starke dreibasische, der Phosphorsäure sehr ähnliche Säure. Die meisten ihrer als Arsenate bezeichneten Salze sind isomorph mit den entsprechenden Phosphaten.

Gegen nascirenden Wasserstoff verhält sich die Arsensäure wie das Arsenigsäureanhydrid. Schwefelwasserstoff bewirkt in der wässerigen Lösung der Arsensäure oder der mit Salzsäure angesäuerten eines ihrer Salze zunächst nur

eine Abscheidung von Schwefel, unter Reduction der Arsensäure zu arseniger Säure, welche dann weiter in Schwefelarsen verwandelt wird:

$$2H^3AsO^4 + 2H^2S = As^2O^3 + 5H^2O + 2S$$
$$As^2O^3 + 3H^2S = As^2S^3 + 3H^2O.$$

In der Kälte vollzieht sich diese Reaction nur sehr langsam, schneller bei 60 bis 70°.

Schweflige Säure, Eisenchlorür, Oxalsäure und andere reducirende Körper führen beim Erhitzen die Arsensäure in arsenige Säure über.

Salpetersaures Silber fällt aus den Lösungen der neutralen Salze rothbraunes arsensaures Silber: Ag^3AsO^4; schwefelsaures Kupfer blaues arsensaures Kupfer: $CuHAsO^4$; Bleizucker weisses arsensaures Blei: $Pb^3(AsO^4)^2$; Eisenchlorid gelbliches arsensaures Eisenoxyd: $FeAsO^4$. Magnesiamixtur (Gemisch von Chlormagnesium, Chlorammonium und Ammoniak) erzeugt in den Lösungen der Arsensäure und ihrer Salze einen körnig krystallinischen Niederschlag von arsensaurem Ammoniummagnesium: $NH^4MgAsO^4 + 6H^2O$, welcher in seinem Aeusseren vollkommen dem entsprechenden phosphorsauren Salze gleicht. Auch molybdänsaures Ammonium bewirkt in salpetersaurer Lösung beim Erwärmen mit Arsensäure einen gelben, der Phosphorsäureverbindung sehr ähnlichen Niederschlag.

Beim Erhitzen der Arsensäure auf 180° verliert sie Wasser und verwandelt sich in harte, glänzende Krystalle von Pyroarsensäure: $H^4As^2O^7$:

$$2H^3AsO^4 = H^2O + H^4As^2O^7.$$

Letztere geht sodann bei 200° in eine weisse, perlmutterglänzende Masse von Metarsensäure: $HAsO^3$ über:

$$H^4As^2O^7 = H^2O + 2HAsO^3.$$

Sowohl die Pyroarsensäure, als auch die Metarsensäure gehen beim Zusammenbringen mit Wasser sofort wieder in Arsensäure über, unterscheiden sich also hierdurch von den entsprechenden Verbindungen des Phosphors, welche auch in wässeriger Lösung bestehen können. Dasselbe gilt von den Salzen dieser Säuren.

Bei dunkler Rothgluth geht die Metarsensäure in Arsensäureanhydrid über, welches schliesslich bei starker Glühhitze in Arsenigsäureanhydrid und Sauerstoff zerfällt:

$$2HAsO^3 = As^2O^5 + H^2O$$
$$As^2O^5 = As^2O^3 + 2O.$$

Schwefelverbindungen des Arsens.

Der Schwefel verbindet sich mit dem Arsen in drei verschiedenen Verhältnissen. Diese Verbindungen sind:

As^2S^2: Zweifach Schwefelarsen oder Arsendisulfid,
As^2S^3: Dreifach Schwefelarsen oder Arsentrisulfid,
As^2S^5: Fünffach Schwefelarsen oder Arsenpentasulfid.

Zweifach Schwefelarsen, Arsendisulfid: As^2S^2.

(As: 70,09; S: 29,91.)

Syn.: Realgar, Sandarach, Arsenrubin, rothes Arsenglas.

Geschichtliches. Von den Verbindungen des Arsens sind die mit Schwefel am längsten bekannt, jedoch wurde gelbes und rothes Schwefelarsen im Alterthume nicht unterschieden. Beide finden unter den Namen: Sandarach und Arsenicon in den Schriften von Aristoteles, Dioscorides, Plinius und anderen eingehendere Beschreibung. Geber scheint im achten Jahrhundert rothes und gelbes Schwefelarsen zuerst von einander unterschieden zu haben.

Darstellung. Das rothe Schwefelarsen wird gewonnen durch Zusammenschmelzen von 15 Thln. Arsen und $6\frac{1}{2}$ Thln. Schwefel, oder durch Sublimation eines Gemisches aus 4 Thln. Arsenigsäureanhydrid und 2 Thln. Schwefel:

As^2	+	S^2	=	As^2S^2
Arsen		Schwefel		Zweifach Schwefelarsen

$2\,As^2O^3$	+	$7\,S$	=	$2\,As^2S^2$	+	$3\,SO^2$
Arsenigsäure-anhydrid		Schwefel		Zweifach Schwefelarsen		Schwefligsäure-anhydrid

Die Hauptmenge dieser Verbindung wird jedoch in den Arsenwerken durch directe Sublimation eines Gemisches aus Arsenkies und Schwefelkies dargestellt:

FeS^2	+	$FeAs^2$	+	$2\,FeS^2$	=	$4\,FeS$	+	As^2S^2
Arsenkies				Schwefelkies		Schwefeleisen		Zweifach Schwefelarsen

Eigenschaften. Das natürlich vorkommende rothe Schwefelarsen bildet rubinrothe, monokline Prismen vom specifischen Gewicht 3,54, das künstliche dunkelrothe, an den Kanten durchscheinende, glasige Massen, die meistentheils keine constante Zusammensetzung haben. In Wasser ist die reine Verbindung unlöslich, löslich dagegen in Schwefelkalium, Schwefelnatrium und Schwefelammonium. An der Luft erhitzt, schmilzt es zunächst und verbrennt zu Schwefligsäure- und Arsenigsäureanhydrid.

Das Realgar diente früher als Malerfarbe und findet jetzt in der Gerberei und zur Darstellung von Weissfeuer Verwendung. (24 Thle. Salpeter, 2 Thle. Realgar, 7 Thle. Schwefel.)

Dreifach Schwefelarsen, Arsentrisulfid: As^2S^3.

(As: 60,98; S: 39,02.)

Syn.: Auripigment, Operment, Rauschgelb.

Darstellung. Diese Verbindung lässt sich ähnlich wie das Realgar künstlich durch Zusammenschmelzen von 6 Thln. Arsen und 4 Thln. Schwefel, oder durch Sublimation von 4 Thln. Arsenigsäureanhydrid mit 3 Thln. Schwefel bereiten:

$$2\,As^2O^3 + 9\,S = 2\,As^2S^3 + 3\,SO^2$$

Arsenigsäureanhydrid, Schwefel, Dreifach Schwefelarsen, Schwefligsäureanhydrid

Auch durch Destillation entsprechender Mengen von Arsenkies und Schwefelkies, oder durch Zusammenschmelzen von Realgar mit Schwefel, oder durch Fällung einer mit etwas Salzsäure angesäuerten Lösung von Arsenigsäureanhydrid mit Schwefelwasserstoff kann man dasselbe bereiten.

Eigenschaften. Das natürlich vorkommende gelbe Schwefelarsen findet sich in glänzenden, goldgelben Blättchen oder Prismen vom specifischen Gewichte 3,46; das künstliche bildet gelbe, amorphe Massen mit glasigem Bruche, oder ein citronengelbes Pulver. Dasselbe schmilzt leicht zu einer rothen Flüssigkeit und lässt sich unzersetzt destilliren. An der Luft erhitzt verbrennt es zu Schwefligsäure- und Arsenigsäureanhydrid. In Schwefelalkalien löst es sich leicht auf unter Bildung von Sulfosalzen:

$$As^2S^3 + 3\,(NH^4)^2S = 2\,As(NH^4)^3S^3$$

Dreifach Schwefelarsen, Schwefelammonium, Sulfarsenigsaures Ammonium

Die Lösungen derselben lassen auf Zusatz von Säuren wieder unverändertes Schwefelarsen ausfallen:

$$2\,As(NH^4)^3S^3 + 6\,HCl = As^2S^3 + 6\,NH^4Cl + 3\,H^2S$$

Sulfarsenigsaures Ammonium, Chlorwasserstoff, Dreifach Schwefelarsen, Chlorammonium, Schwefelwasserstoff

Auch in Ammoniak, kohlensaurem Ammonium, sowie in ätzenden und kohlensauren Alkalien ist das Schwefelarsen leicht löslich und kann aus diesen Lösungen durch Säuren unverändert wieder abgeschieden werden:

$$As^2S^3 + 4\,KHO = K^3AsS^3 + KAsO^2 + 2\,H^2O$$

Dreifach Schwefelarsen, Kaliumhydroxyd, Sulfarsenigsaures Kalium, Metarsenigsaures Kalium, Wasser

$$K^3AsS^3 + KAsO^2 + 4\,HCl = As^2S^3 + 4\,KCl + 2\,H^2O.$$

Ein kleiner Theil des Schwefelarsens bleibt meist in Lösung, da die Zersetzungen des sulfarsenigsauren und metarsenigsauren Salzes nicht vollkommen gleichzeitig stattfinden.

Von Salzsäure wird das Schwefelarsen selbt beim Kochen nicht verändert. Salpetersäure oxydirt es zu arseniger Säure und Arsensäure, ebenso Königswasser.

Prüfung. Die Prüfung der in ihrer Zusammensetzung schwankenden, käuflichen Schwefelverbindungen des Arsens, welche fast immer grössere oder geringere Mengen von Arsenigsäureanhydrid enthalten, beschränkt sich auf die Ermittelung der vollständigen Flüchtigkeit.

Fünffach Schwefelarsen, Arsenpentasulfid: As^2S^5. Diese Verbindung entsteht durch Zerlegung des sulfarsensauren Natriums durch Salzsäure als ein gelber, amorpher Niederschlag:

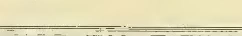
$2Na^3AsS^4$	+	$6HCl$	=	As^2S^5	+	$6NaCl$	+	$3H^2S$
Sulfarsensaures Natrium		Chlorwasserstoff		Fünffach Schwefelarsen		Chlornatrium		Schwefelwasserstoff

In seinen Eigenschaften ist das fünffach Schwefelarsen dem Arsentrisulfid sehr ähnlich.

Erkennung. Die sämmtlichen Schwefelverbindungen des Arsens werden leicht durch ihr Verhalten gegen Cyankalium und Soda in der Hitze erkannt, wobei sie unter Bildung von Schwefelcyankalium zu metallischem Arsen reducirt werden.

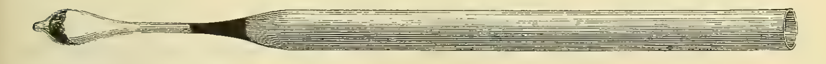
Zu diesem Behufe mischt man 1 Thl. trocknes Schwefelarsen innig mit 1 Thl. Cyankalium und 2 Thln. trocknem kohlensaurem Natrium, bringt das Gemisch in den unteren Theil eines über der Gasflamme ausgezogenen Röhrchens (Fig. 98), wischt den oberen Theil sorgfältig mit Fliesspapier aus und

Fig. 98.




erhitzt das Gemisch zunächst nur so stark, dass jede Spur etwa noch vorhandener Feuchtigkeit entweicht. Nachdem auch diese durch Auswischen des Röhrchens mittelst Fliesspapier entfernt worden ist, steigert man die Temperatur bis zum Schmelzen des Arsengemisches und erhält dasselbe einige Zeit auf dieser Temperatur. Das reducirte Arsen sublimirt und bildet über dem engeren Theile des Röhrchens einen Arsenspiegel (Fig 99).

Fig. 99.



An Stelle des kohlensauren Natriums kann auch kohlensaures Calcium oder gepulverter Magnesit verwendet werden.

Noch empfindlicher wird die Reaction, wenn man siese nach den Angaben von Fresenius und Babo in einer Atmosphäre von Kohlensäureanhydrid vornimmt. Fig. 100 (a. f. S.) zeigt den hierzu erforderlichen Apparat. Das in dem Kolben *A* aus Marmor und Salzsäure in einem langsamen Strome entwickelte Kohlensäureanhydrid wird durch die in der Waschflasche *B* befindliche concentrirte Schwefelsäure getrocknet und gelangt von hier aus in das, aus schwerschmelzbarem Glase gefertigte Reductionsrohr *C*. Das gut ausgetrocknete Gemisch aus Schwefelarsen, Soda und Cyankalium wird alsdann mittelst eines rinnenförmig zusammengebogenen Kartenblattes in das Reductionsrohr zwischen *d* und *e* (Fig. 101 a. f. S.) gebracht, die Luft aus dem Apparate durch Kohlensäureanhydrid ausgetrieben und das Gemenge zunächst auf das Sorgfältigste ausgetrocknet. Letzteres geschieht, indem man das Rohr seiner ganzen Länge nach mit einer Flamme gelinde erwärmt. Ist dies erreicht, so erhitzt man das

Rohr bei *c* zum Glühen und erst dann mit einer zweiten Flamme von *d* nach *e* fortschreitend das Gemenge. War Arsen in dem Gemische vorhanden, so

Fig. 100.

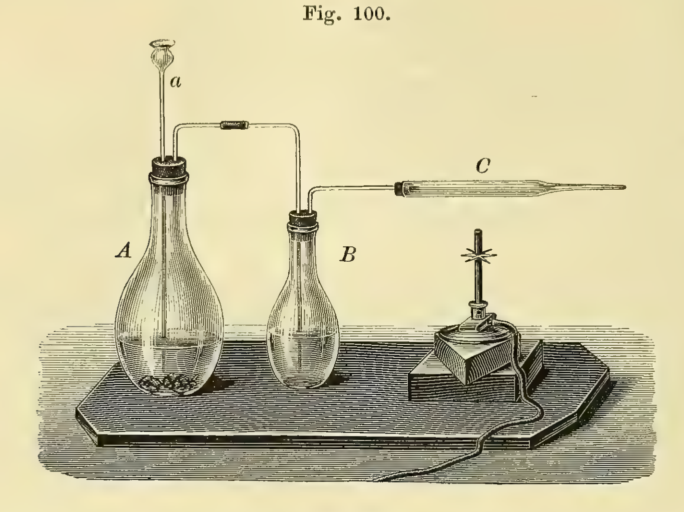
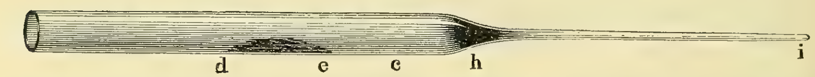


Fig. 101.



bildet sich alsbald bei *h* ein Arsenspiegel, während gleichzeitig kleine Mengen von Arsen entweichen und sich durch den eigenthümlichen Knoblauchgeruch bemerkbar machen.

Ausmittelung des Arsens in gerichtlichen Fällen.

Die Verbindungen des Arsens zählen mit wenigen Ausnahmen zu den Giften, namentlich ist, wie bereits erwähnt, das Arsenigsäureanhydrid, der sogenannte weisse Arsenik, ein äusserst giftig wirkender Körper. Die weisse Farbe desselben, die fast völlige Geschmacklosigkeit und die verhältnissmässige Leichtigkeit, mit welcher dasselbe dem Publikum als Ratten- oder Fliegengift zugänglich ist, sind nicht selten die Ursache von absichtlichen und unabsichtlichen Vergiftungen.

Ehe man zur Ausführung einer derartigen Untersuchung schreitet, hat man sich zunächst zu überzeugen, dass auch alle hierzu zur Verwendung kommenden Reagentien absolut frei von Arsen sind. Dasselbe geschieht, wie bereits früher bei den reinen Mineralsäuren erörtert wurde, durch geeignete Behandlung in dem weiter unten zu beschreibenden Marsh'schen Apparate. Diese Prüfung ist in dem über die Untersuchung abzufassenden Protocolle ausdrücklich zu erwähnen.

Bei einer Vergiftung mit weissem Arsenik oder mit sogenanntem Fliegenstein (metallischem Arsen) wird man in den meisten Fällen, wegen der Schwerlöslichkeit dieser Körper, in dem Inhalte des Magens oder Darmes, dem Erbrochenen oder den Resten von Speisen und Getränken kleine weisse oder schwarze

Körnchen mit Hülfe der Loupe entdecken und mit der Pincette auslesen können. Diese Körnchen sind dann, nachdem sie mit wenig Wasser abgespült und getrocknet worden sind, nach den unter Arsen und Arsenigsäureanhydrid angegebenen Reactionen näher zu kennzeichnen.

Ist es nicht gelungen, Arsenigsäureanhydrid oder Fliegenstein in fester Form aufzufinden, so sind die zur Untersuchung vorliegenden Substanzen weiter in nachstehender Weise zu prüfen.

Zunächst ist die organische Substanz zu zerstören, wozu man sich am geeignetsten des Verfahrens von Fresenius und von Babo bedient:

Die möglichst zerkleinerten Untersuchungsobjecte (Magen, Mageninhalt, Darm, Speisenreste etc.) werden zu diesem Behufe in einer geräumigen Porcellanschale mit Wasser zu einem gleichmässigen, dünnen Brei angerührt, hierauf sie mit soviel reiner, arsenfreier Salzsäure vom specifischen Gewicht 1,124 versetzt, als etwa Trockensubstanz in der Masse vorhanden war und nachdem noch etwas concentrirte Lösung von chlorsaurem Kalium zugefügt ist, das Gemisch im Wasser- oder Dampfbade erwärmt. Hat die Masse die Temperatur des Bades angenommen, so fügt man von Zeit zu Zeit etwas chlorsaure Kaliumlösung zu, bis dieselbe eine gleichartige, dünnflüssige, nur von wenigen Flocken organischer Substanz getrübte, gelbe Flüssigkeit bildet. Ist dieser Punkt erreicht, so fügt man noch etwas chlorsaures Kalium zu und erwärmt so lange, bis der Geruch nach Chlor vollständig verschwunden ist. Die filtrirte, auf etwa 60 bis 70^0 erwärmte Flüssigkeit ist alsdann mit Schwefelwasserstoffgas [1]) zu sättigen und lose verschlossen an einem mässig warmen Orte 24 Stunden bei Seite zu stellen. Hierauf wird nochmals Schwefelwasserstoff eingeleitet und die Flüssigkeit abermals 24 Stunden sich selbst überlassen, um so sicher zu sein, dass das als Arsensäure vorhandene Arsen zu arseniger Säure reducirt und letztere als Schwefelarsen gefällt ist. Die Flüssigkeit ist hierauf gelinde zu erwärmen, bis sie nicht mehr nach Schwefelwasserstoff riecht, um kleine Mengen noch etwa gelösten Schwefelarsens abzuscheiden. Der entstandene Niederschlag wird abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen und mit verdünntem Ammoniak, welches das Schwefelarsen leicht löst, behandelt. Die ammoniakalische Lösung ist alsdann in einer Porcellanschale zur Trockne zu verdampfen und der Rückstand so oft mit möglichst concentrirter oder rauchender, reiner, arsenfreier Salpetersäure zu befeuchten und einzudampfen, bis eine vollständig klare Lösung erzielt ist. Um die in der so erhaltenen Flüssigkeit noch enthaltene Salpetersäure zu entfernen, fügt man etwas reine concentrirte Schwefelsäure zu und dampft vorsichtig auf dem Drahtnetz so weit ein, bis sich weisse Dämpfe von Schwefelsäurehydrat zu verflüchtigen anfangen. Diese so erhaltene, das Arsen als Arsensäure enthaltende Lösung, ist in erster Linie in kleinen Mengen in dem Marsh'schen Apparate auf Arsen zu prüfen und der Rest davon eventuell dann zu weiteren Reactionen zu verwenden.

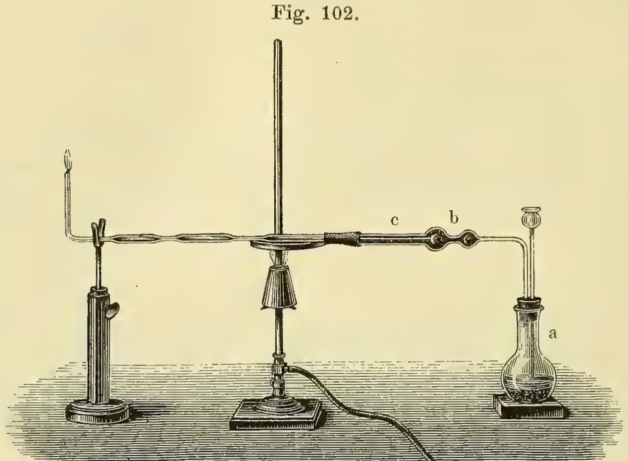
Der zunächst von Marsh construirte und besonders von Berzelius verbesserte Apparat (Fig. 102 a. f. S.) besteht aus einem mit Trichterröhre versehenen Wasserstoffentwickelungsapparate, dessen Gasentbindungsrohr zunächst mit einem Kugelrohre, in welchem sich bei *b* etwas Watte, bei *c* ein Gemisch aus Stückchen von geschmolzenem Kalihydrat und Chlorcalcium befindet, um Feuchtigkeit und Spuren von Schwefelwasserstoff zurückzuhalten, in Verbindung steht. An Stelle dieses geraden Trockenrohres kann auch ein Uförmig gebogenes,

---

[1]) Das Schwefelwasserstoffgas ist aus arsenfreien Materialien darzustellen, am geeignetsten mittelst reiner Salzsäure aus reinem Schwefeleisen oder aus Schwefelcalcium oder aus Schwefelbaryum.

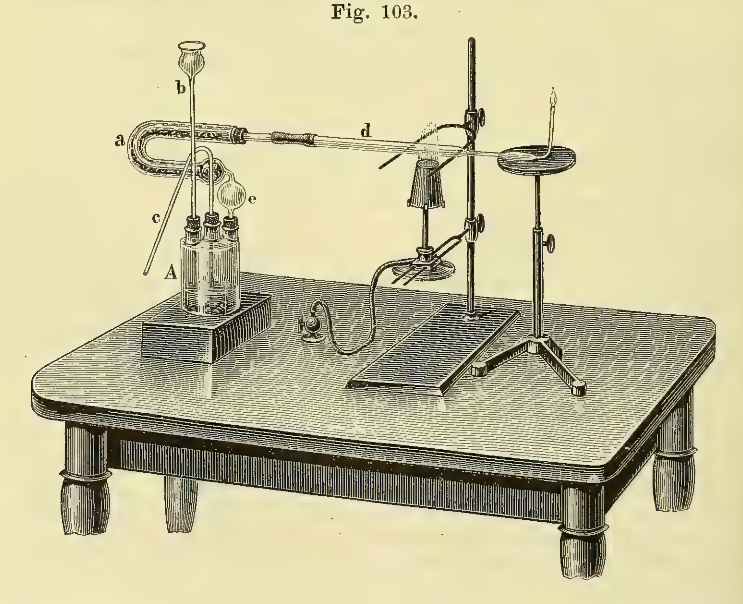
sogenanntes Chlorcalciumrohr verwendet werden (Fig. 103). Dieses Trockenrohr steht weiter in Verbindung mit einer an mehreren Stellen ausgezogenen, in eine feine Spitze endenden, aus schwer schmelzbarem Glase gefertigten

Fig. 102.



Reductionsröhre, welche ungefähr die in Fig. 104 angedeutete Weite und Form (Fig 105) hat. Ehe der Apparat zur eigentlichen Prüfung des Untersuchungs-

Fig. 103.

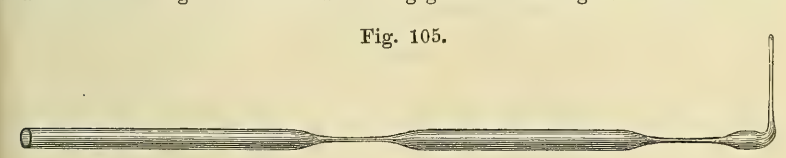


objectes verwendet wird, sind die erforderlichen Reagentien: Zink, Wasser und Schwefelsäure, auf ihre vollständige Reinheit von Arsen zu prüfen. Zu diesem Behufe bringt man in den Entwickelungskolben reines, granulirtes Zink,

übergiesst es mit etwas destillirtem Wasser, um das Trichterrohr abzusperren, und fügt dann durch letzteres in kleinen Portionen ein erkaltetes Gemisch aus 1 Thl. reiner Schwefelsäure und 3 Thln. Wasser zu. Ist nach einiger Zeit die Luft durch das sich entwickelnde Wasserstoffgas aus dem Apparate verdrängt, so erhitzt man die dem ersten ausgezogenen Theile des Reductionsrohres zunächst liegende Stelle durch eine Gasflamme zum Glühen und leitet gleichzeitig das entweichende Gas durch die nach unten gekehrte Spitze des Rohres in eine neutrale Lösung von salpetersaurem Silber. Um die Gleichmässigkeit der Wasserstoffentwickelung zu erhöhen, ist es bisweilen erforderlich, einige Tropfen Platinchloridlösung in das Entwickelungsgefäss einzutragen. Ist nach einer

Fig. 104.

Fig. 105.



Stunde an der hinter der erhitzten Stelle befindlichen Verengung ein braunschwarzer Anflug von Arsen nicht zu bemerken, so sind die Materialien frei von Arsen. Die Silberlösung kann unter Umständen theilweise reducirt werden, ohne dass Arsen vorhanden ist, so durch Phosphorwasserstoff, gebildet aus dem meist in dem Zink in Spuren vorhandenen Phosphorzink, ja sogar auch durch reines Wasserstoffgas allein.

Man giesst hierauf einen kleinen Theil der zu prüfenden Flüssigkeit durch das Trichterrohr in den Wasserstoffentwicklungskolben, erhitzt das Reductionsrohr an mehreren Stellen — vor jeder Verengung — zum Glühen und leitet das entweichende Gas in neutrale Lösung von salpetersaurem Silber. Ist die Menge des vorhandenen Arsens nicht zu gering, so bildet sich nach einiger Zeit hinter den erhitzten Stellen in der Verengung des Reductionsrohres ein braunschwarzer Anflug, der sich allmälig in einen mehr oder minder starken, glänzenden Arsenspiegel verwandelt. Sollte selbst nach längerem Erhitzen kein Arsenspiegel oder nur ein schwacher Anflug von Arsen entstehen, so giesst man von Neuem etwas von der zu untersuchenden Flüssigkeit in das Entwickelungsgefäss und fährt damit eventuell fort, bis die ganze Menge eingetragen ist, da man auf die Erzeugung eines Arsenspiegels in erster Linie bedacht sein muss. Der Arsenspiegel verdankt seine Entstehung in dem Reductionsrohre dem Umstande, dass das gebildete Arsenwasserstoffgas, indem es durch die glühende Stelle des Rohres geht, in Wasserstoff und metallisches Arsen gespalten wird, welches sich dann in der kälteren Verengung desselben absetzt:

$$AsH^3 = As + H^3.$$

Sollte ein solcher Arsenspiegel in dem Reductionsrohre nach kürzerer oder längerer Zeit in genügender Stärke erhalten worden sein, so dreht man die zum Erhitzen desselben verwendeten Flammen allmälig aus und entzündet das ausströmende Wasserstoffgas an der Spitze desselben. Das etwa vorhandene Arsenwasserstoffgas, welches bei dem Entzünden zu Arsenigsäureanhydrid oxydirt wird:

$$2\,AsH^3 + 6\,O = As^2O^3 + 3\,H^2O,$$

ertheilt der Flamme alsdann eine bläulich weisse Farbe. Bringt man eine kalte Porcellanschale in die Flamme hinein, so wird dieselbe so abgekühlt,

dass nur der Wasserstoff des etwa vorhandenen Arsenwasserstoffgases verbrennt und das Arsen sich in braunen oder braunschwarzen Flecken auf dem Schälchen ablagert — Arsenflecken:

$$2AsH^3 + 3O = 2As + 3H^2O.$$

Sollte auch von diesen Arsenflecken auf der Innenfläche von Porcellanschälchen schliesslich eine zur weiteren Charakterisirung derselben genügende Anzahl erzeugt sein, so bringt man ein neues Reductionsrohr mit dem Entwickelungsgefässe in Verbindung, und leitet das überschüssige Gas in neutrale Lösung von salpetersaurem Silber.

Ist selbst nach stundenlangem Hindurchleiten des langsam entwickelten Gases durch das an mehreren Stellen zum Glühen erhitzte Reductionsrohr kein Anflug von Arsen zu bemerken, so kann man annehmen, dass das Untersuchungsobject frei von Arsen gewesen ist. Um jedoch das Arsen durch Wasserstoff im *status nascens* in Arsenwasserstoff überzuführen, ist es erforderlich, dass dasselbe in Gestalt von Chlorarsen, arseniger Säure, Arsensäure oder deren Salzen vorhanden sei, indem metallisches Arsen, ebenso wie trocknes Schwefelarsen unter diesen Umständen kein Arsenwasserstoffgas liefern. Es ist ferner die Anwesenheit von oxydirenden Körpern, wie Chlor, Salpetersäure und deren Salzen, sowie von Quecksilberverbindungen, welche das Arsenwasserstoffgas zersetzen, zu vermeiden. Aus diesem Grunde hat man auch bei der Ueberführung des durch Schwefelwasserstoff abgeschiedenen Schwefelarsens in Arsensäure durch Einwirkung von Salpetersäure, darauf zu achten, dass letztere durch Eindampfen der Flüssigkeit mit concentrirter Schwefelsäure vollständig entfernt werde.

Da auch der Antimonwasserstoff, welcher aus Antimonverbindungen sich unter denselben Bedingungen bildet, wie der Arsenwasserstoff, ein ähnliches Verhalten beim Erhitzen etc. wie letzterer zeigt, so ist es von Wichtigkeit, die erzielten Spiegel oder Flecke weiter als Arsen zu charakterisiren.

1) Farbe. Der Arsenspiegel ist stark glänzend und von braunschwarzer Farbe; der Antimonspiegel sammetartig schwarz, an dem, der erhitzten Stelle des Rohres zugekehrten Rande, zu Kügelchen zusammengeschmolzen. Der Arsenspiegel findet sich nur hinter der erhitzten Stelle; der Antimonspiegel dagegen in Folge der leichteren Zersetzbarkeit des Antimonwasserstoffes schon theilweise vor derselben.

2) Flüchtigkeit. Der Arsenspiegel lässt sich im Wasserstoffstrome leicht durch Erwärmung von einer Stelle des Reductionsrohres zur anderen forttreiben. Das dabei entweichende Gas entwickelt entzündet den Geruch nach Knoblauch und erzeugt auf Porcellan Arsenflecke. Bei weitem schwieriger ist die Verflüchtigung des Antimons.

3) Oxydation. Erhitzt man den Arsenspiegel vorsichtig in einem langsamen Luftstrome, so wird er zu Arsenigsäureanhydrid oxydirt, welches sich in kleinen, glasglänzenden, durch die Loupe erkennbaren Krystallen an den kälteren Theilen absetzt. Der Antimonspiegel wird unter diesen Bedingungen in amorphes Antimonoxyd übergeführt.

4) Unterchlorigsaures Natrium. Arsenflecke werden von unterchlorigsaurer Natriumlösung[1]) sogleich aufgelöst; die Antimonflecke nicht verändert:

[1]) Die Lösung von unterchlorigsaurem Natrium darf zu diesem Behufe weder freies Chlor noch freie unterchlorige Säure enthalten. Sie ist entweder durch Einleiten von Chlor in Natriumhydroxydlösung oder durch Anreiben von Chlorkalk mit kohlensaurer Natriumlösung und Filtriren der schwach alkalischen Flüssigkeit zu bereiten.

$2\,As$	+	$3\,NaClO$	=	As^2O^3	+	$3\,NaCl$
Arsen		Unterchlorigsaures Natrium		Arsenigsäure-Anhydrid		Chlornatrium

5) Salpetersäure. Arsen- und Antimonflecke lösen sich beim Befeuchten mit Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,3 mit ziemlicher Leichtigkeit zu arseniger Säure resp. Antimonoxyd. Bringt man zu der Lösung des Arsenspiegels einen Tropfen salpetersaure Silberlösung und eine Spur Ammoniak, so entsteht ein gelber Niederschlag von arsenigsaurem Silber. Lässt man die salpetersaure Lösung des Arsenspiegels in der Wärme verdunsten, befeuchtet den weissen aus Arsensäure bestehenden Rückstand mit Silberlösung und einer Spur Ammoniak, so entsteht ein rothbrauner Niederschlag von arsensaurem Silber. Der nach dem Verdampfen der salpetersauren Lösung des Antimonspiegels verbleibende, aus Antimonoxyd bestehende Rückstand wird durch salpetersaures Silberoxydammoniak in der Kälte nicht verändert, damit erwärmt, bewirkt er eine Reduction des Silbers.

6) Schwefelammonium. Beide Spiegel lösen sich in gelbem Schwefelammonium auf. Verdunstet man die Lösungen, so hinterbleibt von dem Arsenspiegel ein gelber, aus Schwefelarsen bestehender, in Salzsäure unlöslicher, in Ammoniak und kohlensaurem Ammonium löslicher Rückstand. Das Antimon liefert orangerothes, in heisser Salzsäure lösliches, in Ammoniak und kohlensaurem Ammon unlösliches Schwefelantimon.

7) Jod. Bringt man ein Körnchen Jod in eine Porcellanschale und deckt die den Arsen- oder Antimonspiegel enthaltende Schale darüber, so färbt sich der Arsenspiegel allmälig gelbbraun — Jodarsen —, der Antimonspiegel rothbraun — Jodantimon —. Die Färbung des Jodarsens verschwindet beim Anhauchen, nicht dagegen die des Jodantimons. Befeuchtet man beide — das Jodarsen nach dem Verschwinden der Farbe — mit starkem Schwefelwasserstoffwasser, so wird gelbes Schwefelarsen respective orangefarbenes Schwefelantimon gebildet.

8) Die Silberlösungen. Einen weiteren charakteristischen Unterschied zeigen die Silberlösungen, in welche das unzersetzte Arsen- und Antimonwasserstoffgas eingeleitet wurden:

$12\,AgNO^3$	+	$3\,H^2O$	+	$2\,AsH^3$	=	As^2O^3	+	$12\,Ag$	+	$12\,HNO^3$
Salpetersaures Silber		Wasser		Arsenwasserstoff		Arsenigsäureanhydrid		Silber		Salpetersäure

$3\,AgNO^3$	+	SbH^3	=	Ag^3Sb	+	$3\,HNO^3$
Salpetersaures Silber		Antimonwasserstoff		Antimonsilber		Salpetersäure

Während durch das Arsenwasserstoffgas unter Bildung von arseniger Säure Silber ausgeschieden wird, wird durch das Antimonwasserstoffgas schwarzes Antimonsilber gebildet. Filtrirt man beide Flüssigkeiten und fügt vorsichtig sehr kleine Mengen von Ammoniak zu, so entsteht in dem Arsenfiltrat ein gelber Niederschlag von arsenigsaurem Silber, wogegen in dem Antimonfiltrat nicht die geringste Spur Antimon vorhanden ist, und mithin kein Niederschlag entsteht.

Der Nachweis des Arsens in dem Marsh'schen Apparate ist von solcher Schärfe, dass $^1/_{20}$ mg Arsenigsäureanhydrid noch einen deutlichen Arsenspiegel, $^1/_{100}$ mg dagegen nur noch einen gegen weisses Papier sichtbaren Anflug liefert. Es ist jedoch hierzu nothwendig, die Wasserstoffentwickelung nur sehr langsam von Statten gehen zu lassen, ferner die arsenhaltige Lösung nur in

kleinen Portionen zuzugiessen und schliesslich das Erhitzen wenigstens eine Stunde lang fortzusetzen.

Sollte etwa neben Arsen auch die Anwesenheit von Antimonverbindungen vermuthet werden, so ist, um jede Verwechslung der in ihren Wasserstoffverbindungen so ähnlichen Körper auszuschliessen, eine vorherige Trennung derselben zu bewirken. Zu diesem Behufe wird der durch Schwefelwasserstoff erzeugte, eventuell durch Lösen in Schwefelammonium und Wiederausfällen der Lösung durch Salzsäure von anderen Metallen befreite Niederschlag, nach dem sorgfältigen Auswaschen mit dem Filter in eine gut glasirte Porcellanschale gebracht und mit sehr concentrirter oder rauchender Salpetersäure so oft eingedampft, bis eine vollständige Lösung erzielt ist. Der Rückstand ist alsdann mit wenig reiner Natronlauge aufzuweichen und mit 2 bis 3 Thln. fein zerriebenem, wasserfreiem, kohlensaurem Natrium und 1 Thl. salpetersaurem Natrium zu mischen. Die gesammte Masse trägt man in einen Silbertiegel ein, reibt die Porcellanschale noch mit etwas kohlensaurem Natrium aus und giebt dies ebenfalls in den Tiegel. Der Inhalt ist zunächst bei gelinder Wärme zu trocknen und dann vorsichtig zum Schmelzen zu erhitzen. Sieht die Schmelze rein weiss aus, so ist die organische Substanz vollkommen zerstört, das Arsen in arsensaures Natrium, das Antimon in metantimonsaures Natrium verwandelt. Weicht man alsdann die Masse mit Wasser so auf, dass sie vollständig gleichmässig geworden ist und fügt dann noch $^1/_4$ des Volums Alkohol zu, so scheidet sich alles Antimon als metantimonsaures Natrium ab, während das Arsen als arsensaures Salz in Lösung bleibt. Das Ungelöste ist nach dem vollständigen Absetzen durch ein kleines Filter zu trennen, und mit alkoholhaltigem Wasser auszuwaschen. Das Filtrat kann dann nach Entfernung des Alkohols durch Erwärmen, und Zerstörung der vorhandenen salpetersauren Salze durch Eindampfen mit Schwefelsäure bis zur Entwickelung von Dämpfen des Schwefelsäurehydrats, zur weiteren Prüfung in dem Marsh'schen Apparate verwendet werden.

Es mögen hier noch einige in der Praxis öfter vorkommende Fälle des Arsennachweises, bei denen die Anwendung des Marsh'schen Apparates meistentheils nicht erforderlich ist, angereiht werden. Namentlich sind es gewisse Farben, welche häufig durch ihren mehr oder minder beträchtlichen Gehalt an Arsen schädlich auf die damit in nähere Berührung Kommenden einwirken.

Grüne Farben. Das Schweinfurter Grün, welches im Wesentlichen aus einer Doppelverbindung von arsenigsaurem und essigsaurem Kupfer besteht, wird nicht selten zum Färben von Tapeten, Stoffen, Spielwaaren etc. verwendet und kann dasselbe durch den sich ablösenden Staub, oder durch den an feuchten Wänden aus den damit gefärbten Tapeten sich allmälig entwickelnden Arsenwasserstoff schädlich auf die Gesundheit einwirken. Um in derartigen Gegenständen Arsen nachzuweisen, digerirt man entweder einen Theil derselben direct mit reiner, arsenfreier Salzsäure (vom specif. Gew. 1,124) oder man sucht etwas von dem Farbstoffe abzuschaben. Bringt man einen Theil der so erhaltenen Lösung auf ein blankes Kupferblech und erhitzt vorsichtig die betreffende Stelle, so bildet sich ein stahlgrauer Fleck von Arsenkupfer. Die Reaction wird noch empfindlicher, wenn man in einen anderen Theil der salzsauren Lösung ein Stückchen blankes Kupferblech einsenkt und das betreffende Gefäss (Reagenzglas) längere Zeit in kochendes Wasser eintaucht. Nach kürzerer oder längerer Zeit wird sich dann bei Anwesenheit von Arsen das Kupferblech mit einem stahlgrauen Ueberzuge bekleiden. Da jedoch Antimon-, Wismuth- und Quecksilberverbindungen ebenso wie auch

schweflige Säure ähnliche Schwärzungen veranlassen, so ist entweder der betreffende Ueberzug weiter auf Arsen zu prüfen, oder noch eine zweite Reaction (s. unten) auszuführen. Die weitere Erkennung des Arsenkupfers geschieht, 1) indem man das mit Wasser abgespülte und getrocknete Kupferblech zusammenrollt und in einem Glasröhrchen erhitzt, wodurch ein Theil des Arsens, wenn die Menge desselben nicht zu klein ist, unverändert sich verflüchtigt und einen schwachen Arsenspiegel liefert, ein anderer Theil zu Arsenigsäureanhydrid oxydirt wird, welches sich als weisser, krystallinischer Anflug an den kälteren Theilen ansetzt. 2) indem man das betreffende Kupferblech mit Eisenchlorid und Salzsäure der Destillation (s. Prüfung der Anilinfarben) unterwirft.

Einen weiteren Theil der salzsauren Lösung des grünen Farbstoffes versetzt man mit dem doppelten Volum Bettendorf'scher Zinnchlorürlösung (s. S. 149) und erwärmt einige Zeit im Wasserbade. Die Anwesenheit von Arsen macht sich durch eine mehr oder minder starke Bräunung oder Abscheidung von metallischem Arsen bemerkbar, welches eventuell nach dem Abfiltriren, Auswaschen und Trocknen weiter als solches charakterisirt werden kann.

Ueber weitere Prüfungsmethoden s. nachstehend unter Anilinfarben.

Der Nachweis des Kupfers in derartigen, Schweinfurter Grün enthaltenden Farben ist leicht durch Digestion einer Probe des Untersuchungsobjectes mit Ammoniak zu führen. Etwa vorhandenes Kupfer löst sich mit blauer Farbe. Die blaue Lösung, mit Salzsäure angesäuert und mit etwas gelber Blutlaugensalzlösung versetzt, erleidet eine Braunfärbung durch gebildetes Ferrocyankupfer.

Anilinfarben. Die im Handel befindlichen Anilinfarben sind nicht selten durch Arsensäure, welche zur Fabrikation derselben Verwendung findet, verunreinigt. Zur Ausmittelung der Arsensäure unterwirft man einige Gramm der betreffenden Farbe oder die damit gefärbten, genügend zerkleinerten Gegenstände der Destillation mit reiner, starker Salzsäure unter Zusatz von etwas Eisenchlorür. Führt man die Destillation bis auf ein möglichst kleines Volum des Rückstandes aus, so ist alles Arsen als Chlorarsen überdestillirt und kann dieses in dem Destillat durch Einleiten von Schwefelwasserstoff und weitere Untersuchung des ausgeschiedenen Schwefelarsens (s. oben) als solches erkannt werden.

As^2O^5	+	$4\,FeCl^2$	+	$4\,HCl$	=	As^2O^3	+	$2\,Fe^2Cl^6$	+	$2\,H^2O$
Arsensäure-anhydrid		Eisenchlorür		Chlor-wasserstoff		Arsenigsäure-anhydrid		Eisen-chlorid		Wasser

As^2O^3	+	$6\,HCl$	=	$2\,AsCl^3$	+	$3\,H^2O$
Arsenigsäure-anhydrid		Chlor-wasserstoff		Chlorarsen		Wasser

Mit Anilinroth gefärbte Flüssigkeiten sind zuvor auf ein kleines Volum einzudampfen. Soll Arsen in Fruchtsäften, welche mit Fuchsin gefärbt sind, nachgewiesen werden, so verdünnt man ein grösseres Quantum, 1 bis 2 Liter, derselben zunächst mit Wasser, fügt etwas Salzsäure hinzu und erhitzt alsdann die Mischung längere Zeit im Wasserbade mit einem blanken, spiralig aufgewundenen, dünnen Kupferbleche. Bei Anwesenheit von nicht zu geringen Mengen von Arsen wird sich dasselbe nach kürzerer oder längerer Zeit mit einem grauen Ueberzuge bekleiden. Zur weiteren Charakterisirung kann dann das zerkleinerte Kupferblech, nach dem Abspülen mit Wasser, der Destillation mit Salzsäure, unter Zusatz von etwas Eisenchlorid, unterworfen und das Destillat durch Schwefelwasserstoff auf Chlorarsen geprüft werden.

Zur Prüfung derartiger Objecte lässt sich auch der Marsh'sche Apparat zur Anwendung bringen, indem man die betreffenden Gegenstände zunächst

durch Erhitzen mit starker Salpetersäure möglichst zerstört, die Flüssigkeit concentrirt und schliesslich zur vollständigen Verjagung der Salpetersäure mit reiner Schwefelsäure eindampft. Eine noch vollständigere Zerstörung der organischen Substanz lässt sich bewirken durch Neutralisation der salpetersauren Lösung mit reinem Natronhydrat, Eindampfen zur Trockne, Mischen des Rückstandes mit 2 Thln. wasserfreiem kohlensaurem Natrium und 1 Thl. Salpeter, und allmäliges Eintragen des innigen Gemenges in einen zum Glühen erhitzten Porcellantiegel. Nach dem Aufweichen der vollkommen weissen Schmelze ist dieselbe ebenfalls durch Eindampfen mit Schwefelsäure vollständig von Salpetersäure zu befreien und dann in kleinen Portionen in den Marsh'schen Apparat einzutragen. Letzterer Weg lässt sich auch mit Vortheil bei den Anilinfarben anwenden, indem man dieselben mit der vier- bis fünffachen Menge Salpeter mischt und verpufft. In der Schmelze kann dann das Arsen wie oben erörtert nachgewiesen, oder dasselbe auch einfacher in folgender Weise erkannt werden.

Die vollkommen weisse Schmelze werde mit Wasser aufgeweicht, die Lösung filtrirt und mit Salpetersäure sauer gemacht. Nachdem man die Flüssigkeit behufs Zersetzung des gebildeten salpetrigsauren Kaliums einige Zeit gekocht hat, fügt man derselben Silberlösung zu und filtrirt den etwa dadurch entstandenen Niederschlag ab. Die so gewonnene klare Mischung überschichtet man vorsichtig in einem Reagenzglase mit verdünnter Ammoniaklösung. War Arsen in dem Untersuchungsobjecte vorhanden, so zeigt sich an der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten eine rothbraune Zone von arsensaurem Silber (Biltz). Vergl. S. 310.

Wasser. Um Wasser auf Arsen zu prüfen, ist ein grösseres Quantum, 20 bis 50 Liter, nach Zusatz von etwas Salpetersäure einzudampfen, in dem Rückstande durch Erhitzen mit reiner, concentrirter Schwefelsäure die Nitrate und Chloride zu zersetzen und dann die Masse im Marsh'schen Apparate zu prüfen.

Luft. Die Atmosphäre von Zimmern, deren Wände mit arsenhaltigen Tapeten bekleidet sind, enthält nicht selten Arsen, indem letzteres einestheils durch mechanische Verstäubung, anderentheils durch Arsenwasserstoffgas, dessen Bildung durch die Feuchtigkeit der Wände und den in Zersetzung befindlichen Kleister veranlasst wird, in dieselbe gelangt. Die Prüfung derartiger Luft auf Arsen ist in folgender Weise zu bewerkstelligen. Durch ein 50 bis 60 cm langes, $\frac{1}{2}$ bis 1 cm weites Rohr aus schwer schmelzbarem Glase, in dessen erstem Drittel sich Asbest, welcher zuvor mit Salzsäure ausgekocht, dann ausgewaschen, getrocknet und geglüht worden war, in dessen zwei übrigen Dritteln sich zuvor ebenso behandelter, jedoch alsdann noch mit reiner Natronlauge befeuchteter Asbest befindet, wird, nachdem das erste Drittel zum Glühen erhitzt ist, eine grössere Menge der zu prüfenden Luft (50 bis 100 Liter) mittelst eines Aspirators langsam hindurch gesogen. Das etwa vorhandene Arsenwasserstoffgas wird auf diese Weise zu Arsenigsäureanhydrid oxydirt, welches von dem Natronhydrat aufgenommen wird. Zieht man daher nach beendeter Operation den natronhaltigen Asbest mit heissem Wasser aus, so lässt sich diese Flüssigkeit nach dem Filtriren und Neutralisiren mit Schwefelsäure zur weiteren Prüfung in dem Marsh'schen Apparate verwenden.

Quantitative Bestimmung des Arsens.

Um das Arsen in seinen Verbindungen quantitativ zu bestimmen, führt man dasselbe zunächst in Arsensäure über, fällt dieselbe alsdann mit Magnesia-

mixtur (s. S. 266) als arsensaures Ammoniummagnesium und bringt es in Gestalt dieser Verbindung zur Wägung. In den meisten Fällen wird es erforderlich sein, das Arsen zunächst durch Fällung mit Schwefelwasserstoff in Schwefelarsen überzuführen [1]), letzteres auszuwaschen und durch wiederholtes vorsichtiges Eindampfen mit rauchender Salpetersäure dann in Arsensäure zu verwandeln. Sollte die Menge des Schwefelarsens eine zu grosse sein, um auf einmal in Arsensäure verwandelt werden zu können, so sammelt man dasselbe auf einem gewogenen Filter (s. S. 193) und nimmt nach dem Auswaschen und Trocknen bei 100^0 nur einen aliquoten Theil davon. Die filtrirte, eventuell durch Eindampfen concentrirte Arsensäurelösung wird mit Ammoniak übersättigt, sodann mit Magnesiamixtur und der Hälfte des Gesammtvolums an Alkohol versetzt und das Ganze 1 bis 2 Tage lang bei Seite gestellt. Das ausgeschiedene arsensaure Ammoniummagnesium ist auf einem gewogenen Filter zu sammeln und mit einem Gemische aus 1 Thl. Ammoniak, 1 Thl. Alkohol und 3 Thln. Wasser so lange auszuwaschen, bis das abfliessende Filtrat nach Uebersättigung mit Salpetersäure, auf Zusatz von Silberlösung, nur noch eine sehr schwache Trübung giebt. Den Niederschlag trocknet man bei 100 bis 105^0 bis zum constanten Gewichte und wägt ihn als: $AsMgNH^4O^4 + \frac{1}{2}H^2O$. Zu dem so ermittelten Gewichte ist noch für je 15 ccm. der Flüssigkeit, in welcher sich das arsensaure Ammoniummagnesium abgeschieden hatte, 1 Milligramm zuzuzählen. Das Waschwasser bleibt unberücksichtigt. Die Berechnung geschieht nach dem Ansatze:

$$\underset{(380)}{2\left(As\,\genfrac{}{}{0pt}{}{Mg}{NH^4}\,O^4 + \tfrac{1}{2}H^2O\right)} : \underset{(150)}{2\,As} = \text{gefundene Menge} : x$$

Bei toxicologischen Analysen ist ein aliquoter Theil des zuvor gleichmässig gemischten Untersuchungsobjectes in der in Vorstehendem beschriebenen Weise mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium zu oxydiren, das Arsen dann mit Schwefelwasserstoff abzuscheiden und letzteres in gleicher Weise in arsensaures Ammoniummagnesium überzuführen.

Antimon, Sb.

Atomgewicht 120. Drei- und fünfwerthig.

Geschichtliches. Das natürlich vorkommende Schwefelantimon war schon in den ältesten Zeiten bekannt. Das Metall selbst und eine Anzahl seiner Verbindungen wurde zuerst im 15. Jahrhundert von Basilius Valentinus dargestellt.

Vorkommen. Das Antimon findet sich in der Natur selten gediegen, hauptsächlich in Verbindung mit Schwefel als Grauspiessglanz oder Antimonglanz: Sb^2S^3. In Begleitung von Schwefelarsen und anderen Schwefelmetallen findet sich das Schwefelantimon in vielen Mineralien, so z. B. mit Schwefelblei, Schwefelkupfer, Schwefeleisen, Schwefelsilber in den Fahlerzen, Bournonit etc.

---

[1]) Hierbei ist es nothwendig, schliesslich die mit Schwefelwasserstoff gesättigte Flüssigkeit so lange gelinde zu erwärmen, bis sie nicht mehr nach Schwefelwasserstoff riecht, um kleine Mengen gelöst gebliebenen Schwefelarsens abzuscheiden.

Mit Sauerstoff verbunden kommt das Antimon als Antimonblüthe oder Weissspiessglanzerz: Sb^2O^3, vor, und zwar als Valentinit in rhombischen Krystallen, als Senarmontit in regulären Octaëdern. Ferner finden sich noch kleine Mengen Antimonoxysulfid: $Sb^2O^3 + 2Sb^2S^3$, in dem Rothspiessglanzerz.

Darstellung. Das metallische Antimon wird aus dem natürlich vorkommenden, durch Ausschmelzen gewonnenen Schwefelantimon bereitet, indem dasselbe entweder mit Eisen zusammengeschmolzen und so von Schwefel befreit wird, oder indem es geröstet wird, wobei der Schwefel in Schwefligsäureanhydrid, das Antimon in antimonsaures Antimonoxyd: Sb^2O^4, sich verwandelt. Letzteres wird alsdann durch Kohle zu Metall reducirt. Um das Schwefelantimon durch Eisen zu entschwefeln, bringt man in einen Schmelztiegel 100 Thle. Schwefelantimon, 42 Thle. Schmiedeeisen (Abfälle), 10 Thle. wasserfreies schwefelsaures Natrium und $2^1/_2$ bis 3 Thle. Kohle und erhitzt das Ganze zur Rothgluth. Das gebildete metallische Antimon:

$$\underset{\text{Schwefel-antimon}}{Sb^2S^3} + \underset{\text{Eisen}}{3\,Fe} = \underset{\text{Antimon}}{2\,Sb} + \underset{\text{Schwefel-eisen}}{3\,FeS}$$

sammelt sich allmälig am Boden des Tiegels als Regulus an, während das gleichzeitig gebildete Schwefeleisen, gemischt mit Schwefelnatrium, entstanden durch Einwirkung der Kohle auf das zugesetzte schwefelsaure Natrium, als leicht schmelzbare Masse dasselbe bedeckt und nach dem Erkalten leicht davon getrennt werden kann.

Der grösste Theil des metallischen Antimons wird durch Rösten des Schwefelantimons in Flammöfen, unter fortwährendem Umrühren gewonnen. Hierbei wird der Schwefel in Schwefligsäureanhydrid, das Antimon in antimonsaures Antimonoxyd — Spiessglanzasche — übergeführt, welches dann durch Schmelzen mit Kohle und kohlensaurem Natrium zu Metall reducirt wird.

Das so gewonnene Metall enthält gewöhnlich noch kleine Mengen von Arsen, Blei und anderen Metallen. Um es davon zu befreien, schmilzt man das käufliche Metall mehrmals unter Zusatz von etwas Schwefelantimon und schliesslich mit kohlensaurem Natrium und etwas Salpeter, wodurch die fremden Beimengungen in die Schlacke übergehen. Ganz rein wird es durch Zusammenschmelzen von 10 Thln. reinen, aus Algarottpulver bereiteten Antimonoxyds mit 8 Thln. wasserfreiem, kohlensaurem Natrium und 2 Thln. Kohle erhalten.

Eigenschaften. Das Antimon ist ein silberweisses, glänzendes Metall mit krystallinisch-blätterigem Gefüge. Es ist spröde und lässt sich in Folge dessen leicht pulvern. Es schmilzt bei 430° und krystallisirt beim Erstarren in Rhomboëdern. Bei Weissgluthhitze lässt es sich destilliren. Das specif. Gewicht beträgt 6,7. Bei gewöhnlicher Temperatur erleidet das Antimon an der Luft keine Veränderung, wird es aber zum Schmelzen erhitzt, so verbrennt es zu Antimonoxyd, welches theilweise sich als weisser Rauch verflüchtigt, theilweise um die erkaltende Metallkugel sich in Krystallen lagert. In Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure ist das Metall unlöslich. Heisse concentrirte Schwefelsäure verwandelt es unter Entwicklung von Schwefligsäureanhydrid in schwefelsaures Antimon; Salpetersäure, ohne es zu lösen, in ein Gemisch

von Antimonoxyd und Antimonsäure; Königswasser je nach der Dauer der Einwirkung in Antimonchlorür oder Chlorid. Im Chlorgase verbrennt das fein gepulverte Antimon mit Lebhaftigkeit zu Antimonchlorid.

Prüfung. Das käufliche Antimon, welches sowohl zur Bereitung verschiedener pharmaceutischer Präparate, als auch zur Darstellung von Metalllegirungen — Britanniametall: 90 Thle. Zinn, 10 Thle. Antimon — Verwendung findet, ist nicht selten mit Arsen, Blei, Kupfer, Eisen verunreinigt. Um es hierauf zu prüfen, löst man das gepulverte Metall in Salzsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure und ermittelt die fraglichen Verunreinigungen in der so erzielten Lösung nach den unter *Liquor stibii chlorati* angegebenen Methoden.

Erkennung der Antimonverbindungen. Schmilzt man eine Antimonverbindung mit Soda oder Cyankalium auf der Kohle in der reducirenden Löthrohrflamme, so bilden sich spröde Metallkörner, welche sich mit geruchlosem, weissem Rauche von Antimonoxyd, der sich theilweise auf der Kohle als weisser Beschlag ablagert, verflüchtigen.

Die in Wasser und in Säuren löslichen Antimonverbindungen liefern mit Schwefelwasserstoff orangerothes Schwefelantimon: Sb^2S^3, leicht löslich in Schwefelammonium und ätzenden Alkalien, unlöslich in Ammoniak und kohlensaurem Ammonium. Concentrirte Salzsäure löst das Schwefelantimon zu Antimonchlorür unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff. Die in Säuren unlöslichen Antimonverbindungen werden in fein vertheiltem Zustande durch Digestion mit gelbem Schwefelammonium in lösliche Doppelverbindungen übergeführt, aus welchen durch Salzsäure ebenfalls orangerothes Schwefelantimon gefällt wird.

Die durch Lösen des Schwefelantimons in starker Salzsäure erzielte Lösung von Antimonchlorür kann nach dem vorsichtigen Eindampfen zu folgenden Reactionen verwendet werden:

Mit Wasser verdünnt, scheidet sich basisch Chlorantimon (Algarottpulver) als weisser Niederschlag ab, welcher auf Zusatz von Weinsäure wieder verschwindet. Kaliumhydrat bewirkt eine weisse, im Ueberschusse des Fällungsmittels lösliche Fällung. Taucht man in eine Antimonchlorürlösung oder überhaupt in jede Salzsäure haltige, von Salpetersäure freie Antimonlösung ein Platinblech und darauf einen Zinkstab ein, so bekleidet sich das Platinblech nach kurzer Zeit mit einem schwarzen, festhaftenden Ueberzuge von metallischem Antimon, welches in officineller Salzsäure selbst beim Erwärmen sich nicht löst, wohl aber nach Zusatz eines Tropfens Jodtinctur. Diese für das Antimon sehr charakteristische Reaction ist von solcher Empfindlichkeit, dass man mit Sicherheit noch 0,00005 Gramm Antimon in 1 ccm Flüssigkeit nach $^1/_4$stündigem Stehen nachweisen konnte (Fresenius). Ueber das Verhalten des Antimonwasserstoffgases siehe unten.

Quantitative Bestimmung. Behufs quantitativer Bestimmung ist das Antimon zunächst in Schwefelantimon durch Fällung mit Schwefelwasserstoff in schwach saurer, verdünnter Lösung überzuführen. Auch hierbei ist es erforderlich, ähnlich wie bei dem Schwefelarsen, schliesslich die mit Schwefel-

wasserstoff gesättigte Flüssigkeit, zur Abscheidung der letzten Spuren von Schwefelantimon, so lange zu erwärmen, bis sie nicht mehr nach Schwefelwasserstoff riecht. Dasselbe ist alsdann auf einem gewogenen Filter (s. S. 193) zu sammeln, mit Wasser auszuwaschen und bei 100° bis zum constanten Gewichte zu trocknen. Von dem so getrockneten Schwefelantimon ist ein aliquoter Theil in einen geräumigen, gewogenen Porcellantiegel zu schütten und das Filter mit dem noch anhängenden Schwefelantimon zur Gewichtsbestimmung der angewendeten Menge desselben, nach nochmaligem Trocknen bei 100°, alsdann zurückzuwiegen. Zur Ueberführung der so dem Gewichte nach bekannten Menge Schwefelantimons in Antimonsäure befeuchtet man dasselbe zunächst mit einigen Tropfen gewöhnlicher Salpetersäure und giesst dann vorsichtig in den möglichst mit einem Uhrglase bedeckten Tiegel die acht- bis zehnfache Menge rauchender Salpetersäure. Ist die Einwirkung in der Kälte beendet, so erwärmt man das Gemisch im Wasserbade zunächst so lange mit aufgelegtem Uhrglase, als sich noch eine Gasentwickelung bemerkbar macht. Nach deren vollständiger Beendigung entfernt man das Uhrglas, nachdem es zuvor mit Wasser abgespritzt worden war, dampft bis zur Trockne ein und erhitzt die zurückgebliebene weisse Masse allmälig bis zum starken Glühen. Der Rückstand besteht aus antimonsaurem Antimonoxyd: Sb^2O^4. Die Berechnung auf Antimon geschieht nach dem Ansatze:

$$\underset{(304)}{Sb^2O^4} : \underset{(240)}{2\,Sb} = \text{gefundene Menge } Sb^2O^4 : x$$

Antimonwasserstoff: SbH^3.

Bringt man die löslichen Sauerstoffverbindungen des Antimons oder die Chlorverbindungen desselben in einen Wasserstoffentwickelungsapparat, so mengt sich, ähnlich wie bei dem Arsen, dem entweichenden Gase Antimonwasserstoff bei. Mit weniger Wasserstoffgas gemengt wird der Antimonwasserstoff erhalten durch Uebergiessen einer Legirung von Zink und Antimon (3 : 2) mit verdünnter Schwefelsäure.

Eigenschaften. Der Antimonwasserstoff ist ein farbloses Gas von eigenthümlichem Geruche, welches angezündet, unter Entwickelung eines weissen Rauches, mit grünlich-weisser Flamme zu Antimonoxyd verbrennt:

$$2\,SbH^3 + 6\,O = Sb^2O^3 + 3\,H^2O.$$

Kühlt man die Flamme durch Hineinhalten einer kalten Porcellanschale ab, so verbrennt nur der Wasserstoff und das Antimon scheidet sich in tief schwarzen Flecken auf der Schale ab — Antimonflecken —:

$$2\,SbH^3 + 3\,O = 2\,Sb + 3\,H^2O.$$

Durch ein an mehreren Stellen zum Glühen erhitztes Glasrohr geleitet, zerfällt der Antimonwasserstoff in Wasserstoff und Antimon, welches sich als schwarzer Metallspiegel absetzt:

$$SbH^3 = Sb + H^3.$$

Aus Silberlösung fällt der Antimonwasserstoff schwarzes Antimonsilber.

SbH^3	+	$3\,AgNO^3$	=	$SbAg^3$	+	$3\,HNO^3$
Antimonwasserstoff		Salpetersaures Silber		Antimonsilber		Salpetersäure

Ueber die Unterscheidung der Arsenflecke und Arsenspiegel von den Antimonflecken und Antimonspiegeln siehe unter dem gerichtlichen Nachweise des Arsens.

Chlorverbindungen des Antimons.

Das Chlor vereinigt sich mit dem Antimon unter Feuererscheinung und bildet je nach der Menge desselben zwei Verbindungen:

$SbCl^3$: Antimonchlorür oder Antimontrichlorid,
$SbCl^5$: Antimonchlorid oder Antimonpentachlorid.

Antimonchlorür, Antimontrichlorid: $SbCl^3$.

(Sb: 52,98, Cl: 47,02.)

Geschichtliches. Das Antimonchlorür ist zuerst im 15. Jahrhundert von Basilius Valentinus durch Destillation von Schwefelantimon mit Quecksilberchlorid bereitet worden.

Darstellung. Das reine Antimonchlorür, welches früher als Antimonbutter, *Butyrum Antimonii*, im Gebrauch war, lässt sich leicht darstellen durch Destillation eines innigen Gemenges aus 1 Thl. Antimonpulver und 3 Thln. Quecksilberchlorid, oder von 3 Thln. Schwefelantimon und 7 Thln. Quecksilberchlorid:

$2\,Sb$	+	$3\,HgCl^2$	=	$2\,SbCl^3$	+	$3\,Hg$
Antimon		Quecksilberchlorid		Antimonchlorür		Quecksilber
Sb^2S^3	+	$3\,HgCl^2$	=	$2\,SbCl^3$	+	$3\,HgS$
Schwefelantimon		Quecksilberchlorid		Antimonchlorür		Schwefelquecksilber

Der Hals der Retorte, in welcher diese Destillation vorgenommen wird, muss ziemlich heiss gehalten werden, damit sich das gebildete Chlorantimon nicht darin verdichte. Das bei Anwendung von Schwefelantimon zurückbleibende Schwefelquecksilber (Zinnober) führte früher den Namen Antimonzinnober, *Cinnabar antimonii*. Auch durch Destillation einer Lösung von Schwefelantimon in Salzsäure (s. unten), wobei zunächst Wasser und Salzsäure, später reines Chlorantimon übergeht, lässt sich diese Verbindung rein erhalten.

Eigenschaften. Das reine Antimonchlorür bildet eine weisse, durchscheinende, blätterig-krystallinische, weiche Masse, welche bei 73,2^0 schmilzt und bei 223^0 siedet. Das specif. Gewicht der geschmolzenen Krystalle beträgt bei 73,2^0 2,676; das specif. Gewicht des Dampfes 8,1 (Luft = 1) oder 113,25 (H = 1). An der Luft liegend, zieht die Ver-

bindung Feuchtigkeit an und verwandelt sich in eine trübe Masse, welche auf Zusatz von mehr Wasser sich in Salzsäure und basisch Chlorantimon zerlegt. Die Zusammensetzung des letzteren — Algarottpulver — ist je nach der Menge des einwirkenden Wassers, der Temperatur und der Dauer des Auswaschens eine verschiedene. Das durch kaltes Wasser aus dem Antimonchlorür abgeschiedene Algarottpulver ist der Zusammensetzung nach: $SbOCl$, Antimonoxychlorür:

$$SbCl^3 + H^2O = SbOCl + 2\,HCl,$$

das durch heisses Wasser gefällte weisse krystallinische Pulver, eine Verbindung von Antimonoxychlorür mit Antimonoxyd: $2\,SbOCl + Sb^2O^3$:

$$4\,SbCl^3 + 5\,H^2O = 2\,SbOCl + Sb^2O^3 + 10\,HCl.$$

Eine concentrirte Lösung von Weinsäure verhindert die Fällung mit Wasser.

Das Antimonchlorür verbindet sich mit vielen Metallchloriden zu gut krystallisirenden Verbindungen.

Liquor stibii chlorati.

Unter dieser Bezeichnung ist eine Auflösung von Antimonchlorür in verdünnter Salzsäure im Gebrauch.

Darstellung. Man bringt in einen geräumigen Kolben 4 Thle. rohe Salzsäure vom specif. Gewicht 1,16, 1 Thl. fein gepulvertes Schwefelantimon und erwärmt an einem gut ventilirten Orte unter zeitweiligem Umschütteln die Mischung auf dem Sandbade, bis die Entwickelung von Schwefelwasserstoff aufgehört hat und das Schwefelantimon ganz oder wenigstens nahezu gelöst ist:

Sb^2S^3	+	$6\,HCl$	=	$3\,H^2S$	+	$2\,SbCl^3$
Schwefel-antimon (336)		Chlor-wasserstoff (219 = 684 Thle. von 32 Proc. HCl)		Schwefel-wasserstoff		Chlorantimon (453)

Obschon nach vorstehender Gleichung 336 Thle. Schwefelantimon zur Lösung nur 684 Thle. roher Salzsäure von 32 Proc. HCl erfordern, so wendet man in praxi doch nahezu die doppelte Menge davon an, weil einestheils in dem Maasse, wie die Säure durch gebildetes Antimonchlorür schwächer wird, sich die Einwirkung derselben auf das Schwefelantimon sehr verlangsamt, anderentheils weil durch Verdampfung nicht unbeträchtliche Mengen davon verloren gehen.

Die Einwirkung der Salzsäure auf das Schwefelantimon wird sehr wesentlich verstärkt, wenn man von Zeit zu Zeit vorsichtig eine kleine Menge Salpetersäure zufügt. Die Erwärmung muss jedoch alsdann fortgesetzt werden, bis keine rothen Dämpfe mehr entweichen.

Man lässt hierauf die Flüssigkeit absetzen, indem man den Kolben auf die Seite legt, und giesst dieselbe klar ab in eine gut glasirte Porcellanschale. Der Rückstand kann entweder durch Asbest filtrirt werden oder man rührt ihn von Neuem mit wenig Salzsäure an und lässt ihn abermals absetzen. Die gesammte Menge der so erhaltenen, möglichst geklärten Flüssigkeit wird alsdann im Sandbade oder auf einem Drahtnetze etwa bis auf die Hälfte eingedampft. Hierauf lässt man von Neuem absetzen und bringt die geklärte Flüssigkeit in eine tu-

bulirte Retorte. Der Rest ist durch Asbest zu filtriren. Nachdem man die Retorte in Verbindung mit einer etwas Wasser enthaltenden Vorlage gebracht hat, wird die gesammte Lösung im Sandbade der Destillation unterworfen und diese so lange fortgesetzt, bis ein Tropfen des Destillates beim Einfallen in Wasser eine milchige Trübung veranlasst. Man wechselt nun die Vorlage und setzt die Destillation fort bis sich in der Retorte nur noch ein kleiner Rückstand befindet. Bei dieser Operation geht zunächst Wasser, Salzsäure und das als Chlorarsen vorhandene Arsen, welches bei 134^0 siedet, über. Letzteres ist vollkommen entfernt, sobald das bei 223^0 siedende Chlorantimon anfängt überzudestilliren. Dieser Punkt kennzeichnet sich durch die Trübung, welche ein Tropfen des Destillats beim Einfallen in Wasser verursacht. Setzt man alsdann die Destillation nach dem Wechsel der Vorlage weiter fort, so geht reines, krystallinisch erstarrendes Antimonchlorür über, während das vorhandene Chlorblei und Chloreisen in dem Destillationsrückstande verbleibt. Das so gewonnene Chlorantimon ist alsdann in Wasser, dem man ein gleiches Gewicht reiner, officineller Salzsäure zugesetzt hat, zu lösen und mit so viel dieser Mischung zu verdünnen, bis die Flüssigkeit ein specif. Gewicht von 1,34 bis 1,36, entsprechend einem Gehalte von circa 33⅓ Proc. $SbCl^3$, besitzt. 100 Thle. Destillat werden hierzu 60 bis 70 Thle. 12½ Proc. HCl enthaltende Salzsäure erfordern.

Prüfung. Der *Liquor stibii chlorati* bilde eine farblose, allmälig durch einen geringen Eisengehalt sich gelb färbende Flüssigkeit, welche beim Erhitzen sich vollständig verflüchtigt. Die weitere Reinheit ergiebt sich durch folgende Reactionen:

1) Blei. a. Der mit einem mehrfachen Volum Alkohol gemischte Liquor, erleide keine Trübung — Chlorblei —.

b. Versetzt man den mit Wasser verdünnten Liquor mit Kalilauge im Ueberschuss, so verschwindet der zunächst entstandene Niederschlag wieder. Fügt man zu der eventuell filtrirten Flüssigkeit klares Schwefelwasserstoffwasser oder Schwefelammonium, so darf die Flüssigkeit wenig oder gar nicht getrübt werden — Blei, Kupfer, Zink —.

c. Der mit dem doppelten Gewichte gepulverter Weinsäure versetzte Liquor werde auf Zusatz eines mehrfachen Volums verdünnter Schwefelsäure nicht getrübt, sondern liefere beim Schütteln nach einiger Zeit eine vollkommen klare Lösung.

2) Kupfer. Das Filtrat des mit Ammoniak im Ueberschuss versetzten Liquors zeige keine Blaufärbung.

3) Antimonpentachlorid. Fügt man den mit Weinsäurelösung verdünnten klaren Liquor zu einer verdünnten, jodsäurefreien Jodkaliumlösung, so darf sich keine Gelbfärbung von ausgeschiedenem Jod bemerkbar machen. Letzteres ist eventuell durch Schütteln mit Chloroform an der violetten Färbung desselben weiter zu erkennen:

$SbCl^5$	+	$2KJ$	=	$SbCl^3$	+	$2KCl$	+	$2J$
Antimon-pentachlorid		Jodkalium		Antimon-trichlorid		Chlorkalium		Jod

4) Arsen. Der mit einem doppelten Volume des Bettendorf'schen Reagenzes (s. S. 149) gemischte Liquor, zeige nach längerem Erwärmen im Wasserbade keine Bräunung von ausgeschiedenem Arsen.

Die theoretische Ausbeute an reinem Antimontrichlorid: $SbCl^3$, beträgt aus 100 Thln. Schwefelantimon 134,8 Thle., mithin die an Liquor *stibii chlorati* von 33⅓ Proc. $SbCl^3$ 404,4 Thle.:

$$Sb^2S^3 : 2\,SbCl^3 = 100 : x$$
$$(336) \quad (453)$$
$$x = 134{,}8$$

In praxi wird sich die Ausbeute natürlich etwas geringer gestalten, je nachdem das angewendete Schwefelantimon eine grössere oder geringere Reinheit besitzt.

Antimonchlorid, Fünffach-Chlorantimon, Antimonpentachlorid: $SbCl^5$.

Diese Verbindung entsteht durch Einleiten von überschüssigem Chlor in Antimonchlorür oder durch Erwärmen von metallischem Antimon in einem lebhaften Chlorstrome.

Dasselbe bildet eine farblose oder schwach gelbliche, an der Luft rauchende Flüssigkeit, welche bei der Destillation in Chlor und Antimonchlorür zerfällt. Bei — 6⁰ verwandelt sich das Fünffach-Chlorantimon in eine Krystallmasse. An der Luft zieht es Feuchtigkeit an und verwandelt sich in eine weisse Masse. Mit Wasser gemischt zersetzt es sich in Antimonsäure und Salzsäure.

Dem Antimonchlorür: $SbCl^3$, entspricht ein Antimonbromür: $SbBr^3$, und ein Antimonjodür: SbJ^3, welche sich durch directe Vereinigung der Elemente bilden. Man löst zu diesem Behuf Brom oder Jod in Schwefelkohlenstoff und trägt fein gepulvertes Antimonmetall ein.

Sauerstoff- und Sauerstoff-Wasserstoff-Verbindungen des Antimons.

An Oxyden sind bekannt:

Sb^2O^3: Antimonoxyd oder Antimonigsäureanhydrid oder Antimontrioxyd,
Sb^2O^5: Antimonsäureanhydrid oder Antimonpentoxyd.

An Säuren:

$HSbO^2$: Metantimonige Säure.
H^3SbO^4: Antimonsäure,
$H^4Sb^2O^7$: Pyroantimonsäure,
$HSbO^3$: Metantimonsäure.

Antimonoxyd, Antimonigsäureanhydrid, Antimontrioxyd: Sb^2O^3.

(Sb: 83,33, O: 16,67.)

Syn. *Stibium oxydatum album*, *stibium oxydatum emeticum*, *stibium oxydatum griseum*, *flores antimonii*, Spiessglanzoxyd.

Geschichtliches. Im unreinen Zustande scheint schon Dioscorides und Plinius das Antimonoxyd gekannt zu haben, jedoch sprechen erst Aetius im sechsten Jahrhundert und Geber im achten Jahrhundert

bestimmt davon. Im 15. Jahrhundert gab Basilius Valentinus eingehendere Vorschriften zu seiner Bereitung. Im reinen Zustande wurde es zuerst von Proust im Jahre 1702 dargestellt.

Das Antimonoxyd kommt in der Natur als Antimonblüthe oder Weissspiessglanzerz fertig gebildet vor, künstlich kann dasselbe auf verschiedenen Wegen bereitet werden.

1) Auf trockenem Wege. Verbrennt man das Antimon an der Luft oder erhitzt man es bei beschränktem Luftzutritte, so bildet sich ein weisser Rauch von Antimonoxyd, welcher sich zu glänzenden, nadelförmigen Krystallen verdichtet — *Flores Antimonii*, Spiessglanzblumen —.

Das auf diese Weise dargestellte Antimonoxyd enthält jedoch stets kleinere oder grössere Mengen von antimonsaurem Antimonoxyd: Sb^2O^4.

2) Auf nassem Wege. a. 1 Thl. sehr fein gepulvertes Antimon wird mit 4 Thln. Salpetersäure vom specif. Gewicht 1,18 und 8 Thln. Wasser so lange bis nahe zum Sieden erhitzt, als sich noch eine Einwirkung bemerkbar macht. Das gebildete Antimonoxyd ist alsdann mit heissem Wasser bis zur neutralen Reaction auszuwaschen. Ein so gewonnenes Präparat führte früher wegen seiner grauen, durch etwas unzersetztes Antimon verursachten Farbe, den Namen *Stibium oxydatum griseum*. Das *Stibium oxydatum griseum* enthält ebenso wie die *Flores Antimonii* meist kleine Mengen von antimonsaurem Antimonoxyd: Sb^2O^4.

b. Am bequemsten erhält man das Antimonoxyd in reinem Zustande durch Digestion von Algarottpulver mit kohlensaurer Natriumlösung. Zu diesem Behuf giesst man eine beliebige Menge des officinellen *Liquor stibii chlorati* (Lösung von Antimonchlorür in Salzsäure) unter Umrühren in die in einem geeigneten Gefässe befindliche funfzehnfache Menge heissen Wassers. Es scheidet sich hierdurch ein weisses, krystallinisches, schweres Pulver von basischem Chlorantimon ab — Algarottpulver nach seinem Entdecker, dem zu Verona 1604 gestorbenen Arzte Vitorio Algarotto, genannt —:

$$4\,SbCl^3 + 5\,H^2O = 2\,SbOCl + Sb^2O^3 + 10\,HCl.$$

Man lässt dasselbe absetzen, giesst die überstehende saure Flüssigkeit ab und wäscht durch wiederholte Decantation mit destillirtem Wasser bis zur nahezu neutralen Reaction aus. Schliesslich bringt man den feuchten Niederschlag in eine Porcellanschale, erwärmt dieselbe im Dampfbade und setzt unter Umrühren so viel von einer heissen Lösung von kohlensaurem Natrium zu, bis eine schwach alkalische Reaction eingetreten ist. Unter Aufbrausen verwandelt sich so das noch vorhandene Oxychlorür des Antimons in Antimonoxyd:

$$\underset{\text{Algarottpulver}}{2\,SbOCl + Sb^2O^3} + \underset{\text{Kohlensaures Natrium}}{Na^2CO^3} = \underset{\text{Antimonoxyd}}{2\,Sb^2O^3} + \underset{\text{Chlornatrium}}{2\,NaCl} + \underset{\text{Kohlensäureanhydrid}}{CO^2}$$

Das Auswaschen ist hierauf, nachdem die Mischung noch einige Zeit erwärmt ist, von Neuem zu beginnen und so lange fortzusetzen, bis im Filtrate durch Silberlösung keine Chlorreaction mehr eintritt. Dann werde das Präparat getrocknet.

Eigenschaften. Das so bereitete Antimonoxyd bildet ein weisses, krystallinisches, neutrales Pulver. Erhitzt man dasselbe, so färbt es sich gelb und verwandelt sich bei Luftzutritt allmälig unter Aufnahme von Sauerstoff in antimonsaures Antimonoxyd: Sb^2O^4. Bei Luftabschluss lässt es sich leicht schmelzen und unzersetzt sublimiren. In krystallisirtem Zustande

ist es dimorph, indem es bald in regulären Octaëdern vom specif. Gewichte 5,22 bis 5,33, bald in rhombischen Prismen vom specif. Gewichte 5,6 auftritt. In Wasser ist das Antimonoxyd unlöslich, ebenso in Salpetersäure, dagegen löst es sich in Salzsäure zu Antimonchlorür; in Königswasser zu Antimonchlorür oder Chlorid, je nach der Dauer der Einwirkung. Auch in Weinsäure und sauren weinsauren Alkalien ist dasselbe, namentlich in frisch bereitetem Zustande, leicht löslich.

Das Antimonoxyd unterscheidet sich von den in dem Aeusseren ihm sehr ähnlichen Verbindungen, dem antimonsauren Antimonoxyd: Sb^2O^4, dem Antimonsäureanhydrid: Sb^2O^5, und der Metantimonsäure: $HSbO^3$, dadurch, dass es leicht beim Erhitzen schmilzt, ferner auch, dass es beim Erwärmen mit einer ammoniakalischen Silberlösung reducirend auf dieselbe einwirkt, indem es sich dabei in Antimonsäure verwandelt.

Prüfung. Die sonstige gute Beschaffenheit des Antimonoxyd ergiebt sich ausser durch die Farbe, durch die leichte Löslichkeit in Salzsäure oder Weinsäure. Die salzsaure Lösung ist dann weiter auf Blei, Kupfer, Zink, Arsen in der unter *Liquor stibii chlorati* angegebenen Weise zu prüfen.

Chlornatrium. Mit Wasser geschüttelt gebe das Filtrat weder mit Silberlösung eine Trübung, noch hinterlasse es beim Verdunsten einen Rückstand.

Algarottpulver. Mit kohlensaurer Natriumlösung digerirt, gebe das Filtrat nach dem Ansäuern mit Salpetersäure und dem Zusatz von salpetersaurer Silberlösung keine Reaction auf Chlor, ebenso enthalte dasselbe weder Schwefelsäure — nach dem Ansäuern mit Salzsäure durch Chlorbaryum zu erkennen —, noch Salpetersäure — durch Schwefelsäure und schwefelsaures Eisenoxydul (s. S. 233) nachzuweisen —.

Antimonsäure. Die durch Auflösen des Antimonoxyds in Salzsäure erzielte Lösung veranlasse nach dem Verdünnen mit Weinsäurelösung, in verdünnter jodsäurefreier Jodkaliumlösung keine Abscheidung von Jod, welche durch eine Braunfärbung der Flüssigkeit und eine Rothfärbung des damit geschüttelten Chloroforms oder Schwefelkohlenstoffs sich bemerkbar machen würde. Auch durch directes Erwärmen des fraglichen Antimonoxyds mit reinem Jodkalium und chlorfreier Salzsäure wird die gleiche Reaction hervorgerufen:

Sb^2O^5	+	$10\,KJ$	+	$10\,HCl$	=	$2\,SbJ^3$	+	$10\,KCl$	+	$5\,H^2O$	+	$4\,J$
Antimon-säure-anhydrid		Jodkalium		Chlor-wasserstoff		Antimon-jodür		Chlor-kalium		Wasser		Jod

Sb^2O^4	+	$8\,KJ$	+	$8\,HCl$	=	$2\,SbJ^3$	+	$8\,KCl$	+	$4\,H^2O$	+	$2\,J$
Antimon-saures Antimonoxyd		Jod-kalium		Chlor-wasserstoff		Antimon-jodür		Chlor-kalium		Wasser		Jod

Die theoretische Ausbeute an Antimonoxyd: Sb^2O^3, aus 100 Thln. *Liquor stibii chlorati* ($33\frac{1}{3}$ Proc. $SbCl^3$) beträgt 21,2 Thle.:

$$2\,SbCl^3 : Sb^2O^3 = 100 : x$$
(453) (288)
(1359 Liquor)

$$x = 21{,}2.$$

Als Antimonglas, *Vitrum antimonii*, bezeichnet man eine rothe, glasartige Masse, welche man durch Zusammenschmelzen von

Antimonoxyd und Schwefelantimon erhält. Es wurde dasselbe besonders früher zur fabrikmässigen Darstellung von Antimonpräparaten, namentlich von Antimonchlorür und Brechweinstein, verwendet. Zu diesem Behufe schmolz man Spiessglanzasche, *Cinis antimonii*, welche durch Rösten von Schwefelantimon bereitet wird (s. oben) und im Wesentlichen aus antimonsaurem Antimonoxyd, gemischt mit Schwefelantimon, besteht, entweder für sich oder nach Zusatz von Schwefelantimon.

Antimonige Säure.

Das eigentliche Hydrat des Antimonigsäureanhydrids oder Antimonoxyds: H^3SbO^3, ist nicht bekannt, wohl aber eine der metarsenigen Säuren: $HAsO^2 = H^3AsO^3 - H^2O$, entsprechende Verbindung: $HSbO^2 = SbO . OH = H^3SbO^3 - H^2O$, welche als metantimonige Säure zu bezeichnen sein würde.

Dieselbe wird erhalten als ein weisser, amorpher Niederschlag, wenn man Antimonchlorürlösung — Lösung von Antimonoxyd in Salzsäure — mit einer Lösung von Kaliumhydroxyd oder kohlensaurem Kalium versetzt:

$SbCl^3$	+	$3KHO$	=	$SbO . OH$	+	$3KCl$	+	H^2O
Antimon-chlorür		Kalium-hydroxyd		Metantimonige Säure		Chlor-kalium		Wasser

In einem Ueberschuss von Kalium- oder Natriumhydroxyd, nicht dagegen in Ammoniak, löst sich die metantimonige Säure zu metantimonigsaurem Kalium oder Natrium wieder auf:

$$HSbO^2 + KHO = KSbO^2 + H^2O.$$

Die metantimonige Säure besitzt nur eine geringe Beständigkeit, indem schon beim Kochen mit Wasser sie in Antimonoxyd wieder übergeführt wird. Sie besitzt sowohl die Eigenschaften einer schwachen Säure, da sie mit Kalium und Natrium Verbindungen eingeht, als auch gleichzeitig die einer schwachen Base, indem sie mit starken Säuren unbeständige Salze liefert, in denen entweder 1 Atom Wasserstoff durch die einwerthige Gruppe SbO: Antimonyl, oder 3 Atome Wasserstoff durch 1 Atom des dreiwerthigen Antimons ersetzt sind. Z. B.: salpetersaures Antimon: $SbONO^3$, schwefelsaures Antimon: $Sb^2(SO^4)^3$, erhalten durch Lösen von Antimonoxyd in rauchender Salpetersäure, resp. heisser, concentrirter Schwefelsäure.

Antimonsäureanhydrid: Sb^2O^5.

Das Anhydrid der Antimonsäure entsteht durch vorsichtiges Erhitzen von Antimonsäure, Pyroantimonsäure oder Metantimonsäure auf eine Temperatur von 275°:

$2\,H^3SbO^4$	=	Sb^2O^5	+	$3\,H^2O$
Antimon-säure		Antimonsäure-anhydrid		Wasser
$H^4Sb^2O^7$	=	Sb^2O^5	+	$2\,H^2O$
Pyroantimon-säure		Antimonsäure-anhydrid		Wasser
$2\,HSbO^3$	=	Sb^2O^5	+	H^2O
Metantimon-säure		Antimonsäure-anhydrid		Wasser

Bei Glühhitze geht das Anhydrid unter Abgabe von Sauerstoff in antimonsaures Antimonoxyd: Sb^2O^4, über:

$$Sb^2O^5 = Sb^2O^4 + O.$$

Das Antimonsäureanhydrid bildet ein blassgelbes, amorphes, in Wasser unlösliches, in Salzsäure lösliches, nicht schmelzbares Pulver. Mit jodsäurefreiem Jodkalium und reiner Salzsäure erwärmt, entsteht eine braune, freies Jod enthaltende Lösung (s. oben). Ammoniakalische Silberlösung wird selbst beim Erwärmen nicht davon reducirt.

Antimonsäure: H^3SbO^4.

Die Antimonsäure wird durch tropfenweises Eintragen von Fünffach-Chlorantimon in kaltes Wasser als ein gelatinöser Niederschlag von metallartig zusammenziehendem Geschmack und deutlich saurer Reaction erhalten:

$2\,SbCl^5$	+	$8\,H^2O$	=	$2\,H^3SbO^4$	+	$10\,HCl$
Fünffach-Chlorantimon		Wasser		Antimonsäure		Chlor-wasserstoff

Der auf einer Gypsplatte getrocknete Niederschlag besitzt die Zusammensetzung: $2\,H^3SbO^4 + H^2O$. Ueber Schwefelsäure getrocknet, wird die Säure wasserfrei: H^3SbO^4. Die Antimonsäure besitzt ebenso wie die Phosphor- und Arsensäure die Fähigkeit, leicht in anhydrische Säuren überzugehen. Schon bei 100° giebt sie Wasser ab und verwandelt sich in Pyroantimonsäure: $H^4Sb^2O^7$:

$$2\,H^3SbO^4 = H^4Sb^2O^7 + H^2O,$$

bei 200° geht letztere in Metantimonsäure: $HSbO^3$, über:

$$H^4Sb^2O^7 = 2\,HSbO^3 + H^2O.$$

Wird das Erhitzen auf 275° fortgesetzt, so entsteht Antimonsäureanhydrid: Sb^2O^5:

$$2\,HSbO^3 = Sb^2O^5 + H^2O,$$

welches schliesslich, über 300° erhitzt, unter Abgabe von Sauerstoff in das beständige antimonsaure Antimonoxyd: Sb^2O^4, übergeht:

$$Sb^2O^5 = Sb^2O^4 + O.$$

Metantimonsäure: $HSbO^3$.

(Sb: 71,00, O: 28,41, H: 0,59); oder (Sb^2O^5: 94,67, H^2O 5,33).

Syn.: *Acidum stibicum.*

Geschichtliches. Das Kaliumsalz der Metantimonsäure wurde bereits im 15. Jahrhundert von Basilius Valentinus als *Antimonium diaphoreticum* bereitet. Die Metantimonsäure selbst wandte zuerst Kerkring im Jahre 1665 als *Materia perlata Kerkringii* arzneilich an.

Darstellung. Man erhält diese Verbindung durch Erhitzen von 1 Thl. feingepulvertem Antimon mit 6 Thln. officineller Salpetersäure unter zeitweiligem Hinzufügen von etwas Salzsäure. Das Erwärmen wird so lange fortgesetzt, bis alles graue Antimonpulver verschwunden ist, und wird dann die Masse zur Entfernung der überschüssigen Salpetersäure zur Trockne eingedampft. Der so erhaltene Rückstand ist durch Auswaschen von anhaftender Salpetersäure vollkommen zu befreien und alsdann zu trocknen.

Auch durch Eindampfen des metantimonsauren Kaliums, *Kali stibicum*, mit überschüssiger Salpetersäure und Auswaschen des Rückstandes, lässt sich die Metantimonsäure leicht bereiten.

Eigenschaften. Die Metantimonsäure bildet ein weisses, nicht schmelzbares, in Wasser, Ammoniak und Salpetersäure nahezu unlösliches Pulver von schwach saurer Reaction. Von Weinsäure und concentrirter Salzsäure wird es gelöst und kann aus letzterer Lösung durch Zusatz von Wasser wieder gefällt werden.

Die Metantimonsäure ist eine schwache einbasische Säure, deren Salze in Wasser schwer oder unlöslich sind. Dieselben werden als Metantimoniate bezeichnet. Auf 275° erhitzt, geht die Metantimonsäure unter Abgabe von Wasser in Antimonsäureanhydrid: Sb^2O^5, und dieses beim Glühen schliesslich unter Abgabe von Sauerstoff in antimonsaures Antimonoxyd: Sb^2O^4, über.

Prüfung. Die normale Beschaffenheit der Metantimonsäure ergiebt sich, ausser durch vorstehende Eigenschaften, noch durch folgende Reactionen:

1) Antimonoxyd. Mit ammoniakalischer Silberlösung digerirt, zeige sich keine Schwärzung.

2) Salpetersäure. Das Filtrat der mit Wasser digerirten Metantimonsäure gebe nach dem Vermischen mit einem gleichen Volum Schwefelsäure und Schichten mit einer Lösung von Eisenvitriol, selbst bei längerem Stehen, keine braune Zone.

3) Kali. Digerirt man die Metantimonsäure mit Salpetersäure und verdampft das Filtrat, so darf nur ein sehr geringer, die Kaliumflammenreaction nicht gebender Rückstand bleiben.

Ueber das metantimonsaure Kalium, *Kali stibicum*: $KSbO^3$, und das pyroantimonsaure Kalium: $K^2H^2Sb^2O^7 + 6H^2O$, wird bei Besprechung der Alkalien das Nähere erörtert werden.

Schwefelverbindungen des Antimons.

Das Antimon verbindet sich mit dem Schwefel in zwei Verhältnissen:

Sb^2S^3: Dreifach-Schwefelantimon oder Antimonsulfür,
Sb^2S^5: Fünffach-Schwefelantimon oder Antimonsulfid.

Dreifach-Schwefelantimon, Antimonsulfür: Sb^2S^3.

(Sb: 71,43, S: 28,57.)

Das Antimonsulfür ist in zwei verschiedenen Modificationen bekannt, einer schwarzen krystallinischen, *Stibium sulfuratum nigrum*, und einer rothen amorphen, *Stibium sulfuratum rubeum*.

I. Schwarzes Schwefelantimon.

Syn. *Stibium sulfuratum nigrum*, *antimonium crudum*, Schwefelspiessglanz, Grauspiessglanz.

Geschichtliches. Das natürlich vorkommende Schwefelantimon war bereits im Alterthume bekannt. Den Schwefelgehalt desselben erkannte jedoch erst Basilius Valentinus im 15. Jahrhundert.

Dieses wichtigste aller Antimonerze findet sich in den Gängen des Ur- und Uebergangsgebirges an verschiedenen Orten, so in Ungarn (Liptau, Rosenau), in Böhmen, am Harze, in Frankreich, in England, auf Chios, Borneo etc.

Gewinnung. Die Hauptmenge der im Handel befindlichen Verbindung wird durch Ausschmelzen des natürlichen Minerals bei möglichst niederer Temperatur — Aussaigern — gewonnen, wobei die beigemengten Gesteine zurückbleiben. Auch durch Zusammenschmelzen von fein gepulvertem Antimon mit Schwefel im Verhältniss von 7 : 3 lässt sich das Schwefelantimon bereiten.

Eigenschaften. Das natürlich vorkommende Schwefelantimon bildet entweder bleigraue, strahlig krystallinische Massen oder lange, säulenförmige Krystalle des rhombischen Systems von deutlichem Metallglanze. Das ausgeschmolzene, unter dem Namen *Antimonium crudum* im Handel befindliche Schwefelantimon, hat meist die Gestalt abgestumpfter Kegel von den Gefässen, in denen es im geschmolzenen Zustande erstarrte. Diese Massen haben von Aussen eine fast schwarze Farbe, auf dem Bruche zeigen sie sich strahlig krystallinisch, graphitfarben und metallglänzend. Das schwarze Schwefelantimon ist luftbeständig, sehr spröde, und lässt sich daher leicht in ein grauschwarzes, schweres Pulver verwandeln. Es ist leicht schmelzbar und bei Luftabschluss flüchtig.

Das specif. Gewicht beträgt 4,62. Giesst man das geschmolzene, schwarze Schwefelantimon in kleinen Mengen unter Umrühren in kaltes Wasser, so erstarrt es in Folge dieser plötzlichen Abkühlung zu einer rothen, amorphen Masse, welche ein rothbraunes Pulver liefert und nur noch ein specif. Gewicht von 4,2 besitzt. Diese amorphe, rothbraune Modification, welche leicht auch auf nassem Wege zu bereiten ist (s. unten), leitet die Elektricität nicht, während das krystallinische, schwarze Schwefelantimon ein Leiter derselben ist. Bei längerer Aufbewahrung im Lichte, sowie durch Erhitzen auf 200^0 wird das amorphe Schwefelantimon wieder in das krystallinische verwandelt. An der Luft erhitzt, wird das Schwefelantimon zu Schwefligsäureanhydrid und antimonsaurem Antimonoxyd: Sb^2O^4, oxydirt. Wasserstoffgas reducirt dasselbe in der Hitze, unter Bildung von Schwefelwasserstoff, zu metallischem Antimon. In Wasser ist das Schwefelantimon unlöslich, löslich dagegen in Salzsäure, indem sich Schwefelwasserstoff und Antimonchlorür bildet. Salpetersäure verwandelt es je nach der Concentration in Antimonoxyd oder Metantimonsäure, indem der Schwefel theilweise abgeschieden, theilweise zu Schwefelsäure oxydirt wird. Concentrirte Schwefelsäure führt das Schwefelantimon beim Erhitzen unter Abscheidung von Schwefel und Entwickelung von Schwefligsäureanhydrid in schwefelsaures Antimonoxyd über. In den Sulfiden und Hydrosulfiden der Alkalimetalle ist es leicht löslich unter Bildung von Sulfosalzen, welche man als Sulfantimonite oder sulfantimonigsaure Salze bezeichnet:

Sb^2S^3	+	$6\,KHS$	=	$2\,K^3SbS^3$	+	$3\,H^2S$
Antimon-sulfür		Kaliumsulf-hydrat		Kaliumsulf-antimonit		Schwefel-wasserstoff

Durch Säuren werden diese Sulfantimonite in rothes, amorphes Schwefelantimon und Schwefelwasserstoff zerlegt:

$2\,K^3SbS^3$	+	$6\,HCl$	=	Sb^2S^3	+	$3\,H^2S$	+	$6\,KCl$
Kaliumsulf-antimonit		Chlorwasser-stoff		Antimon-sulfür		Schwefel-wasserstoff		Chlor-kalium

Das Verhalten des Schwefelantimons gegen Alkalien wird unter Kermes erörtert werden.

Prüfung. Das käufliche rohe Schwefelantimon soll soviel als möglich frei von Arsen, Blei und Kupfer sein. Um dies zu ermitteln, kocht man dasselbe in fein gepulvertem Zustande mit 10 Thln. reiner Salzsäure, unter Zusatz von etwas Salpetersäure, bis zur vollständigen Zersetzung; es muss hierdurch eine fast vollständige Lösung bewirkt werden und dürfen sich beim Erkalten derselben keine Krystalle von Chlorblei ausscheiden. Die weitere Prüfung der so erzielten Lösung auf Blei und Kupfer ist in der unter *Liquor stibii chlorati* angegebenen Weise auszuführen.

Stibium sulfuratum nigrum laevigatum.

Zur Darstellung dieses Präparates wird möglichst grobstrahliges, besonders gut krystallinisch ausgebildetes rohes Schwefelantimon, welches möglichst wenig Blei, Kupfer und Eisen enthält, zunächst sehr fein gepulvert, alsdann geschlemmt,

und schliesslich das so erhaltene, sehr fein zertheilte Pulver mit verdünntem Ammoniak, zur Entfernung des Schwefelarsens, einige Tage unter öfterem Umrühren digerirt. Nach dem Sammeln auf einem Colatorium oder Filter werde das Präparat mit Wasser ausgewaschen und hierauf getrocknet.

Dasselbe sei frei von Arsen und enthalte nur Spuren von Blei und Kupfer. Zur Ausmittelung hiervon ist ein Theil des Präparates in 10 Thln. reiner Salzsäure und etwas Salpetersäure zu lösen und die hierdurch erzielte, vollkommen klare Lösung in der unter *Liquor stibii chlorati* angegebenen Weise auf Blei und Kupfer zu prüfen.

Um das *Stibium sulfuratum nigrum laevigatum* auf Arsen zu prüfen, erwärme man 1 Thl. desselben mit 10 Thln. reiner Salzsäure längere Zeit bis nahe zum Kochen, oder koche dasselbe in einem Kölbchen, welches mit einem Korke verschlossen ist, in den ein 60 bis 100 cm langes aufrecht stehendes Glasrohr eingepasst ist (um die Verflüchtigung von Chlorarsen zu verhüten), bis zur Lösung. Die durch Asbest filtrirte klare Flüssigkeit werde sodann mit einem doppelten Volum Bettendorf'scher Zinnchlorürlösung (s. S. 149) gemischt und im Wasserbade $1/2$ Stunde lang erwärmt. Es zeige sich keine Braunfärbung oder Abscheidung brauner Flocken von metallischem Arsen.

Nach E. Biltz. 1,5 g fein zerriebenes *Stibium sulfuratum nigrum* (auch Kermes, und Goldschwefel) werde mit 6 g trocknem, chlorfreiem salpetersauren Natrium gemischt und portionsweise in einen schwach glühenden Porcellantiegel, nach jedesmal vollendeter Verpuffung, eingetragen, wobei man durch fortgesetzte Erhitzung und wenn nöthig durch Umrühren Sorge trägt, dass die Oxydation vollständig stattfindet. Das Antimon wird hierbei in metantimonsaures Natrium, das Arsen in arsensaures Natrium verwandelt. Die noch heiss aus dem Tiegel herausgestochene Schmelze werde zerrieben, mit 15 g Wasser ausgekocht und die Lösung filtrirt. Die vollkommen klare Flüssigkeit werde mit Salpetersäure angesäuert, bis zur Zersetzung des salpetrigsauren Natriums gekocht — d. h. bis auf einen weiteren Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure keine rothen Dämpfe mehr entweichen — und mit 10 Tropfen Silberlösung (1 : 20) versetzt. Auf die klare, anderenfalls zuvor filtrirte Mischung lässt man schliesslich in einem nicht zu engen Reagenzglase einige Tropfen Ammoniak vorsichtig oben auffliessen. Bei Anwesenheit von Arsen erfolgt an der Berührungsfläche eine Ausscheidung von arsensaurem Silber: Ag^3AsO^4, und zwar ist dieselbe bei sehr geringen Mengen von Arsen nur weisslich, bei mehr als $1/_{10}$ Proc. Arsengehalt gelblich, fleischfarben, röthlich bis roth. — Eine weissliche Trübung dürfte in Folge eines stets vorhandenen, sehr geringen Arsengehaltes wohl zu gestatten sein.

II. Rothes Schwefelantimon.

Wie bereits oben erwähnt, lässt sich das amorphe, rothe Schwefelantimon, welches arzneilich als oxydfreier Mineralkermes, *Stibium sulfuratum rubeum sine oxydo stibico*, angewendet wird, durch plötzliches Abkühlen des geschmolzenen, schwarzen, krystallinischen Schwefelantiantimons erhalten. Leichter lässt sich dasselbe auf nassem Wege darstellen.

Darstellung. 1) In eine im Verhältniss von 1 : 3 bereitete Lösung von Weinsäure in Wasser wird unter Umrühren so viel Antimonchlorür eingetragen, als sich klar darin auflöst, hierauf die Flüssigkeit noch mit dem mehrfachen

Volum Wasser verdünnt und mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt. Der nach der vollständigen Ausfällung erzielte orangerothe Niederschlag wird nach dem Absetzen abfiltrirt, bis zur neutralen Reaction mit luftfreiem Wasser ausgewaschen, behutsam ausgepresst und bei gelinder Wärme getrocknet.

Auch durch Sättigung einer wässerigen Auflösung von Brechweinstein mit Schwefelwasserstoff und schliessliches Zufügen von etwas Salzsäure lässt sich das rothe Schwefelantimon erhalten.

2) Durch Digeriren des oxydhaltigen Mineralkermes (s. unten) mit concentrirter Weinsäurelösung und Auswaschen des dadurch gelösten Antimonoxyds.

Trägt man fein gepulvertes Schwefelantimon (*Stib. sulfur. laevig.*) in erwärmte, verdünnte Kalilauge ein, so lange als noch eine vollständige Lösung erfolgt, so enthält die alkalische Flüssigkeit metantimonigsaures Kalium: $KSbO^2$, und sulfantimonigsaures Kalium: K^3SbS^3:

Sb^2S^3	+	$4\,KHO$	=	$KSbO^2$	+	K^3SbS^3	+	$2\,H^2O$
Dreifach-Schwefel-antimon		Kalium-hydroxyd		Metantimonig-saures Kalium		Sulfantimonig-saures Kalium		Wasser

Fügt man zu der klaren Flüssigkeit alsdann Salzsäure bis zur sauren Reaction, so wird ohne Entwickelung von Schwefelwasserstoff alles Antimon als rothes Schwefelantimon abgeschieden:

$KSbO^2$	+	K^3SbS^3	+	$4\,HCl$	=	Sb^2S^3	+	$2\,H^2O$	+	$4\,KCl$
Metantimonig-saures Kalium		Sulfantimonig-saures Kalium		Chlor-wasser-stoff		Dreifach-Schwefel-antimon		Wasser		Chlor-kalium

Ist das angewendete Kaliumhydroxyd nicht in grossem Ueberschusse vorhanden, so vollzieht sich neben obigem Processe ein zweiter, indem ein rother unlöslicher Körper, welcher aus Antimonoxyd: Sb^2O^3, Schwefelantimon: Sb^2S^3, und wechselnden Mengen von metantimonigsaurem Kalium: $KSbO^2$, besteht — *Crocus Antimonii*, Antimonsafran — gebildet wird, während sulfantimonigsaures Kalium in Lösung geht:

$3\,Sb^2S^3$	+	$6\,KHO$	=	$(Sb^2O^3 + Sb^2S^3)$	+	$2\,K^3SbS^3$	+	$3\,H^2O$
Dreifach-Schwefel-antimon		Kalium-hydroxyd		Crocus Antimonii		Sulfantimonig-saures Kalium		Wasser

Fügt man daher zu der filtrirten Flüssigkeit Salzsäure im Ueberschuss, so findet die Abscheidung des rothen Schwefelantimons unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff statt:

$2\,K^3SbS^3$	+	$6\,HCl$	=	Sb^2S^3	+	$6\,KCl$	+	$3\,H^2S$
Sulfantimonig-saures Kalium		Chlor-wasserstoff		Dreifach-Schwefel-antimon		Chlor-kalium		Schwefel-wasserstoff

3) Um auf diese Weise rothes Schwefelantimon zu bereiten, trägt man 1 Thl. fein gepulvertes Schwefelantimon (*Stibium sulfuratum laevigatum*) in eine Lösung von 1 Thl. Kaliumhydroxyd in 12 Thln. Wasser ein, kocht die Masse in einem Kolben einige Zeit, verdünnt sie dann noch mit 50 Thln. heissen Wassers, filtrirt und zerlegt das Filtrat durch Zusatz von Salzsäure. Das ausgeschiedene, sehr voluminöse rothe Schwefelantimon wird zunächst durch

wiederholte Decantation möglichst ausgewaschen, schliesslich auf einem Filter durch Aussüssen mit luftfreiem Wasser vollständig von Chlorkalium befreit, behutsam ausgepresst und bei gelinder Wärme getrocknet.

Spiessglanzleber, *Hepar Antimonii.*

Mit diesem Namen bezeichnete man früher die gelbe Schmelze, welche sich unter Entwickelung von Kohlensäure beim Zusammenschmelzen von Dreifach-Schwefelantimon mit kohlensaurem Kalium bildet. Dieselbe enthält je nach den dabei angewendeten Mengenverhältnissen wechselnde Mengen von sulfantimonigsaurem Kalium: K^3SbS^3, und Antimonoxydverbindungen, deren Bildung im Vorstehenden eine Erklärung findet. Als die geeignetsten Mengenverhältnisse zu einer nahezu in Wasser löslichen Schmelze sind 2 Thle. kohlensaures Kalium auf 1 Thl. Schwefelantimon (*laevigatum*) zu wählen.

Oxydhaltiger Mineralkermes.

Syn.: *Kermes minerale*, *Stibium sulfuratum rubeum Ph. germ.*, *Stibium sulfuratum rubeum cum oxydo stibico*, *Pulvis Carthusianorum*, Mineralkermes, Carthäuserpulver.

Dieses aus einem Gemisch von rothem Schwefelantimon und Antimonoxyd in wechselnden Mengenverhältnissen bestehende Präparat wurde schon von Glauber 1658 bereitet. Lemery beschrieb 1702 die Darstellung eingehender, bis schliesslich im Jahre 1720 das Geheimniss der Bereitung von dem Arzte La Ligerie und dem Carthäusermönche Simon an die französische Regierung verkauft wurde.

Darstellung: 1 Thl. fein gepulvertes Schwefelantimon wird mit einer Lösung von 25 Thln. rohem, krystallisirtem kohlensaurem Natrium in einem Kolben oder eisernen Kessel, unter Ersatz des verdampfenden Wassers, zwei Stunden lang (*Pharm. germ.*) gekocht und die Flüssigkeit kochend heiss in ein Gefäss mit wenig heissem Wasser filtrirt. Beim Erkalten scheidet sich ein rothbrauner Niederschlag ab, welcher bis zur vollständigen Abkühlung von Zeit zu Zeit, behufs gleichmässiger feiner Vertheilung des sich mitausscheidenden Antimonoxyds, umzurühren ist. Hierauf ist der Niederschlag auf einem Filter zu sammeln, bis zur vollständig neutralen Reaction auszuwaschen, zwischen Fliesspapier zu pressen und an einem dunklen, mässig warmen Orte (25⁰) zu trocknen.

Die Bildung des Kermes erklärt sich in folgender Weise: Durch einen Theil des vorhandenen kohlensauren Natriums wird das Schwefelantimon theilweise unter Bildung von Schwefelnatrium und Entweichen von Kohlensäureanhydrid in Antimonoxyd verwandelt.

Sb^2S^3	+	$3\,Na^2CO^3$	=	Sb^2O^3	+	$3\,Na^2S$	+	$3\,CO^2$
Dreifach-Schwefelantimon		Kohlensaures Natrium		Antimonoxyd		Schwefelnatrium		Kohlensäureanhydrid

Das gebildete Antimonoxyd ist in dem vorhandenen überschüssigen kohlensauren Natrium in der Siedehitze löslich, während das gleichzeitig gebildete Schwefelnatrium unverändertes Schwefelantimon löst. Da aber

sowohl Antimonoxyd, als auch Schwefelantimon in diesen Lösungsmitteln in der Wärme ungleich mehr löslich sind als in der Kälte, so scheidet sich beim Erkalten der Lösung ein Gemenge aus beiden ab, welches den sogenannten Kermes bildet. Die Abscheidung des Antimonoxyds vollzieht sich viel langsamer als die des rothen Schwefelantimons und dauert daher auch in der vollkommen erkalteten Flüssigkeit noch fort. Es wird somit der entstandene Kermes um so reicher an Antimonoxyd sein, je länger der Niederschlag mit der Flüssigkeit in Berührung bleibt.

An Stelle des kohlensauren Natriums kann auch eine entsprechende Menge von kohlensaurem Kalium zur Verwendung kommen. Auch ist bei feiner Vertheilung des angewendeten Schwefelantimons schon eine viel kürzere Zeit des Kochens zur Bildung des Kermes ausreichend. Wird die kohlensaure Natriumlösung nur einmal in obiger Weise zum Kochen mit Schwefelantimon verwendet, so resultirt ein Kermes, welcher verhältnissmässig wenig Antimonoxyd enthält. Der Gehalt an letzterem steigt, je öfter man die Lauge wieder zum Kochen des gebliebenen Rückstandes verwendet.

Eigenschaften. Der Kermes ist nach dem Trocknen und Zerreiben ein feines rothbraunes, geruch- und geschmackloses Pulver, in welchem sich mit dem Mikroskop leicht glänzende, nadelförmige Krystalle von Antimonoxyd neben amorphem Schwefelantimon erkennen lassen. In Wasser und Alkohol ist das Präparat unlöslich, von Weinsäure wird das beigemengte Antimonoxyd gelöst. Am Licht färbt sich der Kermes dunkler, selbst schwarz, und ist er daher vor Licht geschützt in gut verschlossenen Gefässen aufzubewahren.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Präparates ergiebt sich ausser durch vorstehende Kennzeichen noch durch folgende Reactionen:

1) Fremde Metalle. Die salzsaure Lösung des Präparates werde in der unter *Liquor stibii chlorati* angegebenen Weise geprüft.

2) Kohlensaures Alkali. Das Filtrat des mit Wasser angeschüttelten Kermes zeige neutrale Reaction und hinterlasse beim Verdunsten keinen Rückstand.

3) Fremde Schwefelverbindungen. Der bei voriger Probe gebliebene Rückstand entwickele bei der Digestion mit Weinsäurelösung keinen Geruch nach Schwefelwasserstoff.

4) 1 Thl. des zu prüfenden Präparates löse sich bei 90^0 bis 100^0 in 75 Theilen Sodalösung (1 : 2) bis auf einen sehr kleinen Rückstand zu einer farblosen Flüssigkeit auf.

Fünffach-Schwefelantimon, Antimonsulfid, Antimonpentasulfid: Sb^2S^5.

(Sb: 60,00, S: 40,00.)

Syn.: *Stibium sulfuratum aurantiacum, sulfur auratum antimonii,* Goldschwefel.

Geschichtliches. Der Goldschwefel scheint schon in mehr oder minder reinem Zustande von Basilius Valentinus im 15. Jahrhundert gekannt zu sein. In den Arzneischatz ist er von Quercetanus und besonders von Glauber eingeführt worden.

Das Fünffach-Schwefelantimon kann nicht durch directe Vereinigung von Antimon und Schwefel erhalten werden, sondern nur durch Zerlegung eines Alkalisulfantimoniats mit einer Säure. Es zerfällt so naturgemäss die Darstellung des Goldschwefels in zwei Theile, nämlich die Bereitung jenes Sulfantimoniats, gewöhnlich des Natriumsulfantimoniats oder Schlippe'schen Salzes, und die Zerlegung desselben mit einer Säure.

Das Natriumsulfantimoniat, $Na^3SbS^4 + 9H^2O$, nach seinem Entdecker Schlippe'sches Salz genannt, kann sowohl auf trocknem, wie auch auf nassem Wege erhalten werden.

a) Trockner Weg (nach Schlippe). Man erhitzt in einem hessischen Tiegel ein inniges Gemisch von 8 Thln. wasserfreiem, schwefelsaurem Natrium und 2 Thln. Kohle bis zum ruhigen Schmelzen, trägt alsdann unter Umrühren 5 Thle. fein gepulvertes Schwefelantimon (*Stib. sulf. laevig.*), welches mit 1 Thl. Schwefel gemengt ist, ein, und setzt das Erhitzen bis zum abermaligen ruhigen Schmelzen und vollkommenen Verschwinden der grauen Farbe des Schwefelantimons fort. Die so resultirende, gleichmässige Masse giesst man auf ein Eisenblech oder eine Steinplatte aus, zerkleinert dieselbe nach dem Erstarren in einem erwärmten Mörser und kocht sie in einem eisernen Kessel mit etwa der zehnfachen Menge Wassers aus. Nachdem die Lösung etwas abgesetzt hat, wird dieselbe filtrirt, der Rückstand auf dem Filter mit etwas heissem Wasser nachgewaschen und das Filtrat zur Krystallisation eingedampft. Die ausgeschiedenen Krystalle sind auf einem Trichter zu sammeln, nach dem Abfliessen der Mutterlauge mit etwas verdünnter Natronlauge abzuspülen und zwischen Fliesspapier zu trocknen. Die Mutterlauge kann nach Zusatz von etwas Natriumhydroxyd durch weiteres Eindampfen von Neuem zur Krystallisation gebracht werden.

Bei diesem Schmelzprocess wird durch die Kohle zunächst das schwefelsaure Natrium in Schwefelnatrium verwandelt:

$$Na^2SO^4 + 4C = Na^2S + 4CO$$

Na^2SO^4	+	$4C$	=	Na^2S	+	$4CO$
Schwefelsaures Natrium		Kohle		Schwefelnatrium		Kohlenoxyd

Das gebildete Schwefelnatrium vereinigt sich alsdann mit dem Schwefelantimon und dem Schwefel zu Natriumsulfantimoniat:

$$3Na^2S + Sb^2S^3 + 2S = 2Na^3SbS^4$$

$3Na^2S$	+	Sb^2S^3	+	$2S$	=	$2Na^3SbS^4$
Schwefelnatrium		Antimonsulfür		Schwefel		Natriumsulfantimoniat

Die theoretische Ausbeute an $Na^3SbS^4 + 9H^2O$ beträgt aus 5 Thln. Schwefelantimon 14,2 Thle., sie wird in praxi jedoch 12 Thle. kaum übersteigen:

$$\underset{(336)}{Sb^2S^3} : 2\underset{(958)}{(Na^3SbS^4 + 9H^2O)} = 5 : x;\quad x = 14,2$$

b) Nasser Weg (nach Mitscherlich). In einem eisernen Kessel lässt man 26 Thle. Aetzkalk durch Befeuchten mit Wasser zerfallen, rührt das Pulver mit 80 Thln. Wasser zu einem gleichmässigen Brei an und fügt hierzu 70 Thle. rohes kohlensaures Natrium und 250 Thle. Wasser. Nachdem dieses Gemisch einige Minuten gekocht hat, trägt man in dasselbe ein Gemenge von 36 Thln. fein gepulvertem Schwefelantimon (*Stib. sulf. laevig.*) und 7 Thln. Schwefel ein und kocht unter zeitweiligem Ersatz des verdunsteten Wassers so lange, bis die graue Farbe des Schwefelantimons vollständig verschwunden ist. Hierauf wird die Flüssigkeit colirt und der Rückstand nochmals mit 100 bis 150 Thln. Wasser ausgekocht. Die vereinigten Flüssigkeiten werden nach dem Absetzen filtrirt und zur Krystallisation eingedampft. Die auf diese Weise sich ergebenden Krystalle von Schlippe'schem Salz sind nach dem Abfliessen der Mutterlauge mit wenig verdünnter Natronlauge abzuspülen und alsdann zwischen Fliesspapier bei gewöhnlicher Temperatur zu trocknen.

Durch das Kochen von Aetzkalk mit kohlensaurem Natrium wird zunächst Natriumhydroxyd und kohlensaures Calcium gebildet:

$$Na^2CO^3 + Ca\begin{cases}OH\\OH\end{cases} = 2NaHO + CaCO^3$$

Kohlensaures Natrium	Calcium-hydroxyd	Natrium-hydroxyd	Kohlensaures Calcium

Trägt man in diese Lösung abweichend von obiger Vorschrift zunächst den Schwefel und nach dessen Auflösung erst das Schwefelantimon ein, so wird Schwefelnatrium und unterschwefligsaures Natrium gebildet:

$$6NaHO + 4S = 2Na^2S + Na^2S^2O^3 + 3H^2O$$

Natrium-hydroxyd	Schwefel	Schwefel-natrium	Unterschweflig-saures Natrium	Wasser

Das Schwefelnatrium löst alsdann mit Hülfe des ungelöst gebliebenen Schwefels das Schwefelantimon als Natriumsulfantimoniat auf:

$$3Na^2S + 2S + Sb^2S^3 = 2Na^3SbS^4$$

Schwefel-natrium	Schwefel	Antimon-sulfür	Natriumsulf-antimoniat

Das unterschwefligsaure Natrium, welches mit dem Natriumsulfantimoniat in Lösung geht, bleibt nach dem Auskrystallisiren des letzteren in der Mutterlauge. Es ist daher das Eindampfen der Mutterlaugen, behufs weiterer Gewinnung von Schlippe'schem Salz, nicht zu weit fortzusetzen, jedenfalls sind nur die anschiessenden, schwach gelb gefärbten Tetraëder des Natriumsulfantimoniats zu sammeln.

Die theoretische Ausbeute beträgt aus 36 Thln. reinen Schwefelantimons nach dieser Bereitungsweise 102,6 Thle. Schlippe'sches Salz (s. unten), in praxi beläuft sie sich auf 80 bis 90 Thle.

Fügt man zu der durch Kochen von kohlensaurem Natrium und Aetzkalk bereiteten Natronlauge ein inniges Gemenge von Schwefelanti-

mon und Schwefel, so wird die Bildung von unterschwefligsaurem Natrium sehr vermindert, indem durch die gleichzeitige Einwirkung der einzelnen Bestandtheile auf einander neben Natriumsulfantimoniat, metantimonsaures Natrium entsteht, welches ungelöst zurückbleibt:

$4Sb^2S^3$	$+ 8S$	$+ 18NaHO$	$= 5Na^3SbS^4$	$+ 3NaSbO^3$	$+ 9H^2O$
Antimon-sulfür	Schwefel	Natrium-hydroxyd	Natrium-sulfantimoniat	Metantimon-saures Natrium	Wasser

Die Ausbeute an Schlippe'schem Salz muss so natürlich eine geringere sein, da ein grosser Theil des Schwefelantimons als metantimonsaures Natrium verloren geht.

Dieselbe würde theoretisch aus 36 Thln. Schwefelantimon 64,1 Thle. Schlippe'sches Salz betragen, während im ersteren Falle 36 Thle. Schwefelantimon 102,6 Thle. Schlippe'sches Salz liefern müssten:

$$4Sb^2S^3 : 5(Na^3SbS^4 + 9H^2O) = 36 : x$$
$$(1344) \qquad (2395)$$
$$x = 64,1$$

$$Sb^2S^3 : 2(Na^3SbS^4 + 9H^2O) = 36 : x$$
$$(336) \qquad (958)$$
$$x = 102,6$$

Das Natriumsulfantimoniat, $Na^3SbS^4 + 9H^2O$, bildet farblose oder schwach gelb gefärbte Tetraëder, welche in 3 Thln. kalten Wassers, bedeutend mehr noch in heissem Wasser, löslich sind. In Alkohol ist das Salz unlöslich. Die wässerige Lösung besitzt eine alkalische Reaction und scheidet auf Zusatz von verdünnten Säuren, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff, Fünffach-Schwefelantimon ab. An der Luft bekleiden sich die Krystalle mit einer rothbraunen Schicht von Schwefelantimon, in Folge oberflächlicher Zersetzung durch die Kohlensäure und den Sauerstoff der Luft.

Um aus dem so bereiteten Schlippe'schen Salze den Goldschwefel abzuscheiden, löst man 1 Thl. desselben in der vierfachen Menge Wasser, verdünnt die filtrirte Lösung noch mit dem 3- bis 4fachen Volum Wasser und giesst sie unter starkem Umrühren in ein Gemisch aus $\frac{1}{2}$ Thl. reiner Schwefelsäure und 10 Thln. Wasser, welches schliesslich etwas vorwalten muss:

$2Na^3SbS^4$	$+ 3H^2SO^4$	$= 3Na^2SO^4$	$+ Sb^2S^5$	$+ 3H^2S$
Natriumsulf-antimoniat	Schwefel-säure	Schwefelsaures Natrium	Gold-schwefel	Schwefel-wasserstoff

Man lässt den ausgeschiedenen Goldschwefel, vor Luftzutritt möglichst geschützt, absetzen und entfernt die überstehende, schwach saure, mehr oder minder mit dem Schwefelwasserstoff gesättigte Flüssigkeit durch Decantation möglichst bald und möglichst vollständig, um eine Abscheidung von Schwefel, welche in Folge Zersetzung eines Theiles des Schwefelwasserstoffs durch den Sauerstoff der Luft leicht eintritt, zu verhüten. Der Niederschlag wird sodann von Neuem mit gewöhnlichem Wasser angerührt und so lange durch Decantation ausgewaschen, bis das Filtrat nur noch eine geringe Reaction auf Schwefelsäure liefert. Schliesslich sammelt man den Goldschwefel auf einem Colatorium, lässt ihn gut abtropfen und entfernt die letzten kleinen Mengen von schwefelsaurem Natrium durch Auswaschen mit destillirtem

Wasser. — Das Auswaschen ist beendet, wenn im Filtrate durch Chlorbaryumlösung nach Zusatz von Salzsäure, selbst nach längerem Stehen, keine Trübung mehr hervorgerufen wird. — Der so erhaltene Goldschwefel wird alsdann vorsichtig gepresst, der Rückstand zerbröckelt, bei gelinder Wärme und bei Abschluss des Lichts getrocknet und schliesslich zu einem feinen Pulver zerrieben.

10 Thle. Schlippe'sches Salz liefern theoretisch 4,17 Thle. Goldschwefel, in praxi etwas weniger:

$$\underset{(958)}{2\,(Na^3SbS^4 + 9\,H^2O)} : \underset{(400)}{Sb^2S^5} = 10 : x$$

$$x = 4{,}17$$

Eigenschaften. Der so bereitete Goldschwefel ist ein lockeres, geruch- und geschmackloses Pulver von dunkel orangerother Farbe, welches in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich ist. Derselbe ist zu betrachten als eine lockere Verbindung eines Molecüls Sb^2S^3 mit zwei Atomen Schwefel, welche schon durch kochenden Schwefelkohlenstoff, warmes Terpentinöl und ähnliche Lösungsmittel, welche ihm einen Theil des Schwefels entziehen, gelöst wird. In der Kälte wird das Fünffach-Schwefelantimon durch Schwefelkohlenstoff nicht verändert, sondern nur der mechanisch beigemengte Schwefel demselben entzogen. Bei Luftabschluss erhitzt, zerlegt sich der Goldschwefel in schwarzes Schwefelantimon und Schwefel:

$$Sb^2S^5 = Sb^2S^3 + S^2.$$

Durch Glühen bei Luftzutritt hinterbleibt schliesslich antimonsaures Antimonoxyd: Sb^2O^4, indem der Schwefel zu Schwefligsäureanhydrid: SO^2, verbrennt. Ja sogar bei gewöhnlicher Temperatur erleidet der Goldschwefel allmälig eine theilweise Veränderung, indem namentlich unter Einwirkung von Licht und Luft, Dreifach-Schwefelantimon, Antimonoxyd und kleine Mengen von Schwefligsäureanhydrid, Schwefelsäure und Spuren von unterschwefliger Säure gebildet werden. Wird daher der Goldschwefel mangelhaft aufbewahrt — bei Zutritt von Luft und Licht —, so ertheilt er dem damit geschüttelten Wasser sauren Geschmack und saure Reaction. Dieselbe Veränderung erleidet in geringerem Maasse der Goldschwefel auch bei sehr langer Aufbewahrung in wohl verschlossenen Gefässen. Salzsäure löst das Präparat unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff und Abscheidung von Schwefel zu Antimontrichlorid:

$$Sb^2S^5 + 6\,HCl = 2\,SbCl^3 + 3\,H^2S + S^2.$$

Prüfung. 1) Schüttelt man 1 bis 2 g des Präparates mit der 10- bis 15fachen Menge destillirten Wassers an, so darf das Filtrat Lackmuspapier nicht verändern; beim Verdunsten eines Theiles desselben keinen Rückstand hinterlassen; mit salpetersaurem Silber nach dem Ansäuren mit Salpetersäure, sowie mit Chlorbaryum nach Zusatz von etwas Salzsäure, keine oder doch nur eine sehr geringe Trübung erleiden (ungenügendes Auswaschen).

2) Antimonoxyd. Der nach der Extraction mit Wasser gebliebene Rückstand wird mit der zehnfachen Menge einer im Verhältniss von 1 : 10 bereiteten Auflösung von Weinsäure geschüttelt. Das Filtrat gebe nach Zusatz einiger

Tropfen Salzsäure und eines gleichen Volums Schwefelwasserstoffwassers nur eine schwache, orangefarbene Trübung. Eine Fällung von gleicher Farbe würde auf mehr als Spuren von Antimonoxyd hindeuten:

Sb^2O^3	+	$2\,C^4H^6O^6$	=	$2\,C^4 {H^5 \atop (SbO)} O^6$	+	H^2O
Antimonoxyd		Weinsäure		Weinsaures Antimonoxyd		

3) Antimonoxyd, Dreifach-Schwefelantimon, Schwefel. 1 Thl. des sehr fein zerriebenen Goldschwefels löse sich beim Digeriren mit 80 bis 100 Thln. Salmiakgeist vollständig oder bis auf eine sehr kleine Menge eines weissen, in Weinsäure löslichen Rückstandes von Antimonoxyd auf.

4) Mit Schwefelammonium digerirt, löse sich der Goldschwefel vollkommen klar auf, ohne allmälig einen schwarzen Bodensatz (Schwefeleisen) zu bilden.

5) Schüttelt man den Goldschwefel mit Schwefelkohlenstoff bei gewöhnlicher Temperatur, so werde demselben nur eine sehr kleine, bei dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs zurückbleibende Menge ungebundenen Schwefels entzogen.

6) Arsen. 1 bis 2 g Goldschwefel werden mit der 10- bis 15fachen Menge einer kalt gesättigten Lösung von saurem kohlensaurem Natrium (*Natrium bicarbonicum*) einige Zeit lang geschüttelt. Das Filtrat zeige nach dem Ansäuern mit Salzsäure keine gelbe Trübung oder Fällung von Schwefelarsen (Pharm. germ.).

Diese Reaction ist nur auf die Schwefelarsen lösende Eigenschaft des dem sauren kohlensauren Natrium beigemengten neutralen Salzes zurückzuführen. Sicherer ist die Probe auf Arsen in der unter *Stibium sulfuratum nigrum laevigatum* erörterten Weise auszuführen.

As^2S^3	+	$3\,Na^2CO^3$	=	Na^3AsS^3	+	Na^3AsO^3	+	$3\,CO^2$
Schwefelarsen		Kohlensaures Natrium		Sulfarsenigsaures Natrium		Arsenigsaures Natrium		Kohlensäureanhydrid

Na^3AsS^3	+	Na^3AsO^3	+	$6\,HCl$	=	As^2S^3	+	$6\,NaCl$	+	$3\,H^2O$
Sulfarsenigsaures Natrium		Arsenigsaures Natrium		Chlorwasserstoff		Schwefelarsen		Chlornatrium		Wasser

7) Fremde Beimengungen (Ziegelmehl, Eisenoxyd etc.). Der Rückstand von voriger Prüfung wird mit der 15- bis 20fachen Menge Wassers annähernd zum Kochen erhitzt und alsdann tropfenweise Kalilauge zugefügt. Es muss sich Alles zu einer grünlich gelben Flüssigkeit auflösen:

$4\,Sb^2S^5$	+	$18\,KHO$	=	$3\,KSbO^3$	+	$5\,K^3SbS^4$	+	$9\,H^2O$
Goldschwefel		Kaliumhydrat		Metantimonsaures Kalium		Sulfantimonsaures Kalium		Wasser

Beim Erkalten, häufig auch schon in der heissen Flüssigkeit, scheidet sich das metantimonsaure Kalium krystallinisch ab.

Spiessglanzseife, *Sapo stibiatus seu antimonialis.* Mit diesem Namen bezeichnete man früher ein jetzt wohl kaum noch angewendetes Gemisch aus Schlippe'schem Salz: Natriumsulfantimoniat, und Seifenpulver. Dasselbe wurde bereitet entweder durch Mischen von 1 Thl. fein zerriebenem Schlippe'schen Salz mit 3 Thln. Seifenpulver, oder durch Lösen von 1 Thl. Goldschwefel in verdünnter Kalilauge (s. oben), Verdünnen, Filtriren der Lösung, Vermischen derselben mit 6 Thln. medicinischer Seife und Eindampfen zur Consistenz einer Pillenmasse.

Schwefelspiessglanzkalk, *Calcaria sulfurato stibiata*, *stibio calcium sulfuratum*, *calx antimonii*, *c. sulfure* etc., ist ein Präparat, welches je nach der Bereitung mehr oder minder vollständig aus sulfantimonsaurem Calcium, $Ca^3(SbS^4)^2$, besteht. Dasselbe wird bereitet durch mässiges Glühen eines Gemisches von 3 Thln. Schwefelantimon, 4 Thln. Schwefel und 16 Thln. gebranntem Marmor in einem gut bedeckten Tiegel und Sammeln der unter der oberen weissen Schicht befindlichen gelben Masse. Auch auf nassem Wege lässt sich das Präparat erhalten, indem man 3 Thle. gebrannten Marmor mit 1 Thl. Goldschwefel mischt, sodann 12 Thle. heisses Wasser zusetzt und das Gemenge bei mässiger Wärme zur Trockne eindampft. Es resultirt so ein Gemisch von sulfantimonsaurem Calcium und metantimonsaurem Calcium, entsprechend der Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf Goldschwefel.

Wismuth, Bi.

Atomgewicht 210 [1]). Dreiwerthig.

Geschichtliches. Das metallische Wismuth ist mit Sicherheit erst seit dem 15. Jahrhundert durch Basilius Valentinus bekannt geworden. Die sich bei früheren Autoren findende Bezeichnung *Marcasita* ist für verschiedene Erze und Metalle gebraucht worden. Die Eigenschaften des Metalls lehrte zunächst Pott, 1739, genauer kennen.

Vorkommen. Das Wismuth findet sich in der Natur nur ziemlich selten und zwar meist in gediegenem Zustande. Dasselbe kommt vor im Granit und Gneiss, sowie im Uebergangsgebirge. Der Hauptfundort für Wismutherze ist in Europa das sächsische Erzgebirge und hier speciell Schneeberg, wo dieselben auf den dortigen Kobaltgruben abgebaut werden. In neuerer Zeit sind auch beträchtliche Mengen von Wismutherzen aus Californien, Mexico und aus Südamerika in den Handel gebracht worden. Ausser in gediegenem Zustande findet sich das Wismuth noch in Verbindung mit Sauerstoff als Wismuthocker: Bi^2O^3, mit Schwefel als Wismuthglanz: Bi^2S^3, mit Tellur als Tetradymit: $2Bi^2Te^3 + Bi^2S^3$.

Darstellung. Früher pflegte man das Wismuth aus seinen Erzen durch einfaches Ausschmelzen bei niederer Temperatur — Aussaigern — zu gewinnen, indem man dieselben in geneigt liegenden, gusseisernen Röhren erhitzte und das in flüssigem Zustande abfliessende Wismuth sammelte. Auf den sächsischen Blaufarbenwerken Oberschlema und Pfannenstiel, welche als die Hauptproducenten für Wismuth zu betrachten sind, kommen jetzt jedoch die Wismutherze zur directen Verhüttung. Zu diesem Behuf werden dieselben zunächst geröstet und dann in Glashäfen mit Kohle und Zuschlag geschmolzen. Die reducirte Masse scheidet sich hierbei unter der Schlacke in zwei scharf von einander getrennten Schichten ab, von denen die untere aus metallischem Wismuth, die obere aus sogenannter Kobaltspeise (Arsen, Kobalt, Nickel, Eisen) besteht. Sobald letztere erstarrt ist, lässt man das länger flüssig bleibende Wismuth abfliessen. Um das so gewonnene Rohwismuth von kleinen Mengen beigemengtem Eisen, Kobalt, Nickel, Blei etc. zu befreien, wird dasselbe

---

[1]) Seite 71 lies für das Atomgewicht des Wismuths 210 anstatt 208.

noch einem Reinigungsprocesse unterworfen, indem man dasselbe langsam aussaigert.

Das Wismuth kommt im Handel meist in solcher Reinheit vor, dass es direct zur Darstellung von Wismuthpräparaten, besonders von basisch salpetersaurem Salz, Verwendung finden kann. Behufs eventueller Prüfung ist dasselbe in Salpetersäure zu lösen, die Lösung im Wasserbade zur Trockne zu verdampfen und der Rückstand in der unter *Bismuthum nitricum* angegebenen Weise zu prüfen. Sollte das Wismuth Schwefel, Selen oder grössere Mengen von Arsen enthalten, so ist es vor der weiteren Verwendung zur Darstellung seiner Verbindungen davon zu befreien, indem die ersteren Beimengungen, namentlich das basisch salpetersaure Salz als schwefelsaures und selenig- resp. selensaures Wismuth verunreinigen würden. Zu diesem Behuf mischt man 100 Theile des in einem eisernen Mörser gepulverten Wismuths mit 5 bis 6 Theilen salpetersaurem Kalium, trägt das Gemisch in einen hessischen Tiegel ein und erhitzt dasselbe bei mässigem Kohlenfeuer in einem Windofen zum Schmelzen. Nach wiederholtem Umrühren mit einem thönernen Pfeifenstiele, lässt man den Tiegel noch etwa $^1/_2$ Stunde ruhig in der Schmelzhitze stehen, damit die Schlacke möglichst vollständig sich von dem Metall trenne und giesst dann die Masse behutsam in ein flaches eisernes Gefäss aus. Die Schlacke wird alsdann zunächst mechanisch möglichst von dem Metall getrennt, sodann letzteres gepulvert und mit Wasser ausgekocht. Durch das Schmelzen mit Salpeter wird der Schwefel, das Selen und das Arsen in lösliche schwefelsaure, selensaure und arsensaure Salze verwandelt, nebenbei wird aber auch ein Theil des Wismuths in Wismuthoxyd verwandelt, welches jedoch aus der Schlacke durch Auskochen mit Wasser, wobei es ungelöst bleibt, wiedergewonnen werden kann.

Eigenschaften. Das metallische Wismuth ist ein grauweisses, stark glänzendes, sprödes Metall von eigenthümlichem röthlichem Scheine. Dasselbe krystallisirt leicht in würfelähnlichen Rhomboëdern. Es schmilzt bei 264^0 und verflüchtigt sich bei sehr hoher Temperatur. Das specif. Gewicht beträgt 9,7 bis 9,8.

Das geschmolzene Wismuth zeigt ebenso wie seine Legirungen die Eigenthümlichkeit, sich beim Erstarren auszudehnen.

An der Luft verändert sich das Wismuth bei gewöhnlicher Temperatur nicht; an der Luft stark geglüht, verbrennt es zu Wismuthoxyd: Bi^2O^3. In Salzsäure ist das Metall unlöslich; Salpetersäure verwandelt es in salpetersaures Salz: $Bi(NO^3)^3$; Königswasser in Wismuthchlorid: $BiCl^3$; heisse concentrirte Schwefelsäure in schwefelsaures Salz: $Bi^2 3SO^4$. Die Salze des Wismuths sind farblos; ihre Lösungen werden durch Wasser, wenn nicht zuviel freie Säure vorhanden ist, als weisse basische Verbindungen gefällt. Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium fällen aus den Wismuthlösungen braunschwarzes, in Schwefelammonium unlösliches Schwefelwismuth: Bi^2S^3; Ammoniak, Kalium- und Natriumhydroxyd

fällen weisses, im Ueberschuss des Fällungsmittels unlösliches Oxydhydrat: BiO.OH; kohlensaure Alkalien fällen weisses, basisch kohlensaures Salz; chromsaures Kalium scheidet gelbes, in Kaliumhydrat unlösliches chromsaures Wismuth ab.

Erkennung. Die Wismuthverbindungen liefern gemischt mit kohlensaurem Natrium beim Erhitzen in der inneren Löthrohrflamme auf der Kohle ein sprödes Metallkorn und einen gelben Beschlag von Wismuthoxyd. Besonders charakteristisch ist ferner die Fällbarkeit der in verdünnten Säuren gelösten Wismuthsalze durch Wasser. Chlorammonium befördert die Abscheidung. Die entstehenden basischen Verbindungen sind unlöslich in Weinsäure und Kaliumhydroxyd und werden durch Schwefelammonium geschwärzt. (Unterschied von Antimon.) Vom Blei unterscheidet sich das Wismuth durch die Sprödigkeit des Metallkornes, ferner durch die Unlöslichkeit des Oxydhydrats und des chromsauren Salzes in Kaliumhydroxyd, sowie durch die Fällbarkeit des ersteren durch Schwefelsäure als schwefelsaures Blei: $PbSO^4$.

Die quantitative Bestimmung des Wismuths geschieht als Wismuthoxyd: Bi^2O^3, oder als basisch Chlorwismuth: BiOCl.

Um das Wismuth in Wismuthoxyd überzuführen, fällt man dasselbe zunächst in heisser verdünnter, salpetersaurer Lösung mit kohlensaurem Ammonium, lässt die Flüssigkeit behufs vollständiger Abscheidung des gebildeten basisch kohlensauren Wismuths einige Stunden an einem warmen Orte stehen, filtrirt, wäscht gut aus, trocknet und glüht schliesslich den Niederschlag im Porcellantiegel. Das Filter ist vor dem Verbrennen in der Platinspirale soviel als möglich von dem anhaftenden Niederschlage zu reinigen, und bevor man das kohlensaure Wismuth in den Tiegel giebt, mit einem Tropfen Salpetersäure zu durchfeuchten, einzudampfen und zu glühen, um etwa reducirtes Wismuth wieder zu oxydiren.

Die Fällung des Wismuths ist in salpetersaurer Lösung vorzunehmen, da bei Anwendung von Salzsäure stets etwas basisches Chlorwismuth mit gefällt wird, ebenso ist hierzu nur kohlensaures Ammonium, nicht kohlensaures Kalium oder Natrium anzuwenden, da letztere einen Kali oder Natron haltigen Niederschlag liefern.

Die Umrechnung des nach dem Glühen zurückbleibenden Wismuthoxyds auf Wismuth geschieht nach dem Ansatze:

$$\underset{(468)}{Bi^2O^3} : \underset{(420)}{2\,Bi} = \text{gefundene Menge } Bi^2O^3 : x$$

Soll das Wismuth als basisches Chlorwismuth: BiOCl, bestimmt werden, was besonders bei der Trennung von anderen Metallen zu empfehlen ist, so befreit man die salzsaure Auflösung desselben durch vorsichtiges Eindampfen im Wasserbade möglichst von freier Säure, fügt etwas Salmiak und dann viel Wasser hinzu. Je mehr freie Säure noch vorhanden war, um so grösser muss die Menge des Wassers sein. Nach dem Absetzen des Niederschlages hat man sich von der vollständigen Fällung dadurch zu überzeugen, dass man einen Theil der klaren Flüssigkeit abgiesst und diesen mit einer neuen Menge Wasser versetzt. Entsteht hierdurch eine neue Trübung, so war die erste Wassermenge ungenügend. Der Niederschlag des basischen Chlorwismuths ist auf einem gewogenen Filter zu sammeln (s. S. 193), mit Wasser, dem eine sehr kleine

Menge Salzsäure zugesetzt ist, zu waschen und dann bei 100° bis zum constanten Gewichte zu trocknen.

Enthielt die Wismuthlösung Schwefelsäure oder Phosphorsäure, so enthält der Niederschlag kleine Mengen derselben, gebunden an Wismuth, und empfiehlt es sich dann, den Niederschlag durch Schmelzen mit Cyankalium in metallisches Wismuth überzuführen, und selbiges nach dem vollständigen Auswaschen mit verdünntem und schliesslich starkem Alkohol zu wägen.

Die Umrechnung des basischen Chlorwismuths auf Wismuth oder Wismuthoxyd geschieht nach den Ansätzen:

$$\underset{(261,5)}{BiOCl} : \underset{(210)}{Bi} = \text{gefundene Menge } BiOCl : x$$

$$\underset{(523)}{2\,BiOCl} : \underset{(468)}{Bi^2O^3} = \text{gefundene Menge } BiOCl : x$$

Verwendung. Die Hauptmenge des Wismuths findet Verwendung zu medicinischen und kosmetischen Zwecken (Schminke), indem man dasselbe zu diesem Behuf in das basisch salpetersaure Salz überführt. Eine weitere nicht unbeträchtliche Anwendung verdankt das Wismuth der Eigenschaft, den Schmelzpunkt anderer Metalle, besonders des Bleies und Zinns, bedeutend zu erniedrigen und so leichtflüssige Legirungen zu liefern, welche als Schnellloth, sowie zum Abklatschen (Clichiren) von Holzschnitten etc. sich vortrefflich eignen.

Derartige Legirungen sind z. B.: das Rose'sche Metall, bestehend aus 2 Theilen Wismuth, 1 Theil Blei und 1 Theil Zinn, bei 93,75° schmelzend; das Newton'sche Metall, bestehend aus 8 Theilen Wismuth, 5 Theilen Blei, 3 Theilen Zinn, bei 94,5° schmelzend; Wood's Metall, bestehend aus 15 Theilen Wismuth, 8 Theilen Blei, 4 Theilen Zinn, 3 Theilen Cadmium, bei 68° schmelzend. Ein Zusstz von etwas Quecksilber macht diese Legirungen noch leichter schmelzbar.

Verbindungen des Wismuths.

Mit Wasserstoff ist von dem Wismuth keine Verbindung bekannt. Chlorverbindungen sind zwei dargestellt, ein Wismuthsubchlorür: $BiCl^2$ oder Bi^2Cl^4, und ein Wismuthchlorür: $BiCl^3$.

Wismuthsubchlorür: Bi^2Cl^4. Diese Verbindung entsteht als eine schwarze, amorphe, schwierig rein zu erhaltende Masse, wenn man Wismuthchlorür: $BiCl^3$, mit fein gepulvertem metallischem Wismuth erwärmt, oder ein inniges Gemenge von 1 Thl. metallischem Wismuth mit 2 Thln. Quecksilberchlorür in einem zugeschmolzenen Rohre auf 230 bis 250° erhitzt.

Wismuthchlorür: $BiCl^3$. Das Wismuthchlorür wird ähnlich dem Antimonchlorür durch Erhitzen von metallischem Wismuth im trocknen Chlorgase, oder durch Destillation von 1 Thl. fein gepulvertem Wismuth und 2 Thln. Quecksilberchlorid bereitet. Auch durch Auflösen von Wismuth in Königswasser, Abdampfen der Lösung und Destilliren des Rückstandes, lässt sich diese Verbindung erhalten. Dieselbe bildet eine weisse, leicht schmelzbare und destillirbare Masse (Wismuthbutter, *Butyrum Bismuthi*), welche in Weingeist löslich ist. An feuchter Luft zerfliesst das Chlorür und wird durch viel Wasser

in weisses, krystallinisches, in Wasser unlösliches Wismuthoxychlorid oder basisches Chlorwismuth: BiOCl, verwandelt.

Die Verbindungen des Broms und Jods entsprechen den Chlorverbindungen des Wismuths.

Sauerstoff- und Sauerstoff-Wasserstoffverbindungen des Wismuths.

Es sind drei Oxyde des Wismuths bekannt:

Bi^2O^2: Wismuthoxydul oder Wismuthdioxyd,
Bi^2O^3: Wismuthoxyd oder Wismuthtrioxyd,
Bi^2O^5: Wismuthsäureanhydrid oder Wismuthpentoxyd.

Von Sauerstoff-Wasserstoffverbindungen kennt man:

$BiO.OH$: Wismuthhydroxyd oder Wismuthoxydhydrat,
$BiO^2.OH$: Metawismuthsäure.

Wismuthoxydul: Bi^2O^2. Diese Verbindung wird als ein graues, krystallinisches Pulver erhalten durch Eingiessen eines Gemisches aus Zinnchlorür: $SnCl^2$, und Wismuthchlorür: $BiCl^3$, in überschüssige verdünnte Kalilauge, Auswaschen des Niederschlags bei Luftabschluss und Erhitzen im Kohlensäurestrome. So bereitet verändert es sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht; erhitzt verglimmt es zu Wismuthoxyd. In feuchtem Zustande ist es dagegen sehr leicht oxydirbar. Stärkere Säuren zerlegen es in Oxyd und Metall.

Wismuthoxyd: Bi^2O^3. Kommt natürlich vor als Wismuthocker oder Wismuthblüthe. Künstlich wird es als ein gelbes, schmelzbares Pulver oder kleine gelbe Nadeln erhalten durch längeres Erhitzen von Wismuth an der Luft oder im Sauerstoff, sowie durch Glühen von salpetersaurem oder kohlensaurem Wismuth. Erhitzt färbt es sich zunächst rothgelb und schmilzt alsdann zu einer rothbraunen, beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit. In Wasser ist es unlöslich; starke Säuren lösen dasselbe unter Bildung von Wismuthsalzen.

Das dem Wismuthoxyd entsprechende Hydrat, $Bi(OH)^3$, ist nicht bekannt, man kennt nur ein Oxydhydrat von der Zusammensetzung:

$$BiO.OH = Bi(OH)^3 - H^2O.$$

Letzteres entsteht durch Fällung einer wässerigen Lösung eines Wismuthsalzes in der Kälte mit Kaliumhydroxyd als ein weisser, flockiger Niederschlag, welcher ausgewaschen und getrocknet sich in eine weisse, amorphe Masse verwandelt.

Wismuthsäureanhydrid: Bi^2O^5. Leitet man in concentrirte Kalilauge, in der sich Wismuthhydroxyd: $BiO.OH$, suspendirt befindet, Chlor ein, so scheidet sich ein rother Niederschlag aus, welcher wahrscheinlich Metawismuthsäure: $HBiO^3 = H^3BiO^4 - H^2O$, ist. Durch Auswaschen mit verdünnter Salpetersäure kann derselbe von Kali und Wismuthoxyd befreit und durch Erwärmen in das Anhydrid: Bi^2O^5, übergeführt werden. Braunrothes, in Wasser unlösliches Pulver, welches beim Erhitzen Sauerstoff abgiebt und sich in Wismuthoxyd verwandelt. Salzsäure löst es unter Chlorentwickelung zu Wismuthchlorür.

Eine eigentliche Wismuthsäure: H^3BiO^4, ist bis jetzt nicht bekannt.

Wismuthsalze.

Die Salze des Wismuths leiten sich von den betreffenden Säuren ab, indem in denselben drei Atome Wasserstoff durch ein Atom des dreiwerthigen Wismuths ersetzt sind, oder dass ein Atom Wasserstoff durch den einwerthigen Atomcomplex BiO ersetzt ist. Erstere Salze werden als neutrale bezeichnet und gehen die meisten derselben durch Einwirkung von Wasser, unter Abgabe eines Theiles ihrer Säure, in basische über. Z. B.:

H^3PO^4	$BiPO^4$
Phosphorsäure	Phosphorsaures Wismuth
$3\,HNO^3$	$Bi\begin{cases}NO^3\\NO^3\\NO^3\end{cases}$
Salpetersäure	Salpetersaures Wismuth

$$Bi\begin{cases}NO^3\\NO^3\\NO^3\end{cases} + H^2O = Bi\begin{cases}NO^3\\NO^3\\OH\end{cases} + HNO^3$$

Neutrales salpetersaures Wismuth — $\frac{1}{3}$basisch salpetersaures Wismuth

$$Bi\begin{cases}NO^3\\NO^3\\NO^3\end{cases} + 2\,H^2O = Bi\begin{cases}NO^3\\OH\\OH\end{cases} + 2\,HNO^3$$

Neutrales salpetersaures Wismuth — $\frac{2}{3}$basisch salpetersaures Wismuth ($BiO\,NO^3 + H^2O$)

Neutrales salpetersaures Wismuth: $Bi(NO^3)^3 + 5\,H^2O$.

Darstellung. In $4\frac{1}{2}$ Thle. officinelle reine Salpetersäure von 1,18 specif. Gewicht wird 1 Thl. grob gepulvertes Wismuth in kleinen Portionen allmälig eingetragen. Findet keine merkliche Einwirkung ohne Anwendung von Wärme mehr statt, so stellt man den Kolben auf ein Wasser- oder Sandbad, erhitzt so lange, bis eine vollständige Lösung erfolgt ist und trägt dann von Neuem kleine Mengen des gepulverten Metalls ein:

$$2\,Bi + 8\,HNO^3 = 2\,Bi(NO^3)^3 + 4\,H^2O + 2\,NO$$

Wismuth — Salpetersäure — Salpetersaures Wismuth — Wasser — Stickoxyd

Die Operation ist wegen der entweichenden Dämpfe von Stickoxyd, welche an der Luft zu Untersalpetersäure oxydirt werden, an einem gut ventilirten Orte vorzunehmen. Ist schliesslich alles Wismuth aufgelöst, so versetzt man die zuvor erkaltete Lösung unter Umschwenken mit so viel Wasser, bis die

dadurch eintretende weisse Trübung nicht mehr vollständig verschwindet, um so das vorhandene Arsen als unlösliches arsensaures Wismuth: $Bi As O^4$, welches seiner Schwerlöslichkeit wegen durch Wasser zunächst gefällt wird, abzuscheiden. Das Verdünnen mit Wasser ist überflüssig, wenn das angewendete Wismuthmetall zuvor von Arsen (s. S. 320) befreit war. Hierauf lässt man absetzen, giesst die Flüssigkeit von dem Niederschlage klar in eine Porcellanschale ab, filtrirt die letzten Antheile und dampft die Lösung, nachdem man sie zuvor noch mit einem Theile officineller Salpetersäure versetzt hat, zur Krystallisation ein (etwa zum 3- bis $3\frac{1}{2}$fachen Gewicht des angewendeten Wismuths). Bei dem Erkalten scheidet sich das neutrale salpetersaure Wismuth allmälig in Krystallen aus, welche man auf einem Trichter sammelt, gut abtropfen lässt, sie mit wenig Wasser, welches mit etwas Salpetersäure angesäuert ist, abspült und bei gewöhnlicher Temperatur zwischen Fliesspapier trocknet. Die Mutterlauge liefert nach dem Eindampfen noch eine neue Menge von Krystallen, welche jedoch nur so lange zu sammeln sind, als sie wohl ausgebildet und nach dem Ablaufen vollkommen farblos sind. Die dem angewendeten metallischen Wismuth etwa beigemengten kleinen Verunreinigungen, Kupfer, Eisen, Cobalt, Nickel etc. bleiben in der letzten Mutterlauge.

1 Thl. Wismuth liefert ungefähr 2 Thle. Krystalle.

Eigenschaften. Das neutrale salpetersaure Wismuth bildet grosse farblose, durchsichtige, säulenförmige Krystalle, welche bei 73° in ihrem Krystallwasser schmelzen und schon bei längerem Erhitzen auf 80° unter Abgabe von Wasser und Salpetersäure sich in ein weisses, basisches Salz: $BiO . NO^3 + \frac{1}{2} H^2O$, verwandeln. Letzteres kann alsdann ohne weitere Zersetzung auf 200° erhitzt werden. In wenig Wasser löst sich das Salz zu einer sauren, stark ätzenden Flüssigkeit auf, welche durch weiteren Zusatz von Wasser eine Zersetzung erleidet, indem Salpetersäure abgespalten wird, die noch einen kleinen Theil des Salzes in Lösung hält, wogegen die Hauptmenge als basisch salpetersaures Salz sich abscheidet. Die Zusammensetzung des letzteren ist je nach der Menge und Temperatur des zur Fällung angewendeten Wassers, je nachdem das ausgeschiedene basische Salz längere oder kürzere Zeit mit der darüber stehenden sauren Flüssigkeit in Berührung bleibt und je nachdem man dasselbe nach dem Abfiltriren längere oder kürzere Zeit mit kleineren oder grösseren Wassermengen auswäscht, eine sehr verschiedene. Soll daher ein constant zusammengesetztes Präparat erzielt werden, wie es jede Pharmacopoe in dem *Bismuthum nitricum praecipitatum* oder *Magisterium Bismuthi* verlangt, so muss genau die betreffende, zur Bereitung desselben gegebene Vorschrift befolgt werden. Wird die Lösung des neutralen salpetersauren Wismuths in wenig Wasser, oder dasselbe mit wenig Wasser angerieben, in viel kaltes Wasser gegossen, so scheidet sich ein Niederschlag aus, der sich bald in mikroskopisch kleine Schuppen verwandelt und die Zusammensetzung:

$$BiNO^4 + H^2O \text{ oder } (\overset{I}{Bi}O)NO^3 + H^2O \text{ oder } Bi\begin{cases} NO^3 \\ OH \\ OH \end{cases}$$

besitzt:

$$Bi(NO^3)^3 + 2H^2O = ((BiO)NO^3 + H^2O) + 2HNO^3$$

Neutrales salpetersaures Wismuth — Wasser — Basisch salpetersaures Wismuth — Salpetersäure

In dem Maasse, wie die Temperatur des zur Fällung benutzten Wassers von 15° bis auf 100° steigt, resultirt ein an Wismuthoxyd: Bi^2O^3, reicheres, an Salpetersäure und Wasser ärmeres Präparat [1]). Dasselbe wird bewirkt, wenn man das kalt gefällte Präparat: $BiNO^4 + H^2O$, längere Zeit mit Wasser auswäscht, oder das Salz bei erhöhter Temperatur trocknet. Setzt man das Auswaschen der Verbindung $(BiO)NO^3 + H^2O$

---

[1]) Präparate, welche nach den von der Pharm. germ. angegebenen Mengenverhältnissen bereitet wurden, zeigten bei verschiedener Temperatur des zur Fällung benutzten Wassers nachstehenden Gehalt an Wismuthoxyd: Bi^2O^3. Die Niederschläge wurden auf einem Filter gesammelt, ohne Auswaschen mit der Luftpumpe abgesogen, gepresst und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

a) Wasser von 15°, der Niederschlag unmittelbar nach dem Absetzen abfiltrirt:

1) 77,11 Proc. Bi^2O^3
2) 77,20 „ „
3) 77,10 „ „

b) Wasser von 15°, der Niederschlag nach 24stündigem Stehen, während welcher Zeit derselbe häufig aufgerührt war, abfiltrirt:

77,50 Proc. Bi^2O^3

c) Wasser von 30°:		77,21	„ „
d) „ „ 40°:		77,27	„ „
e) „ „ 50°:	1)	77,05	„ „
	2)	77,25	„ „
f) „ „ 60°:	1)	77,60	„ „
	2)	77,26	„ „
g) „ „ 70°:		78,60	„ „
h) „ „ 80°:	1)	80,90	„ „
	2)	80,70	„ „
i) „ „ 90°:	1)	80,93	„ „
	2)	80,70	„ „
k) „ „ 100°:		80,81	„ „

Die betreffenden Niederschläge wurden je nach dem vollständigen Erkalten der einzelnen Flüssigkeiten abfiltrirt.

l) Wasser von 100°, nach 24stündigem Stehen, ohne Umrühren abfiltrirt:

1) 81,01 Proc. Bi^2O^3
2) 81,02 „ „

m) Wasser von 100°, nach 48stündigem Stehen, ohne Umrühren abfiltrirt:

1) 81,08 Proc. Bi^2O^3
2) 81,02 „ „

n) Wasser von 100°, nach 24stündigem Stehen, unter zeitweiligem Umrühren abfiltrirt:

80,1 Proc. Bi^2O^3

o) Wasser von 100°, sofort heiss abfiltrirt:

81,05 Proc. Bi^2O^3.

mit kaltem oder warmem Wasser so lange fort, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagirt, so resultirt schliesslich ein Salz von der Zusammensetzung $(BiO)NO^3 + (BiO)OH$.

Das nach der Pharm. germ. bereitete Präparat hat eine ganz verschiedene Zusammensetzung — Gehalt von 77 bis 81 Proc. Bi^2O^3 —, je nach der Temperatur des zur Fällung vorgeschriebenen heissen Wassers und je nach der Menge des zum Auswaschen des Niederschlags von dem Darsteller benutzten Wassers. — Das Präparat soll mit nicht zu viel Wasser gewaschen werden. Dasselbe könnte nur eine constante Zusammensetzung haben, wenn die Fällung einfach in der Kälte, oder bei einer genau zu normirenden Temperatur und unter sonst genau zu normirenden Bedingungen vorgenommen würde. Thatsächlich bildet dasselbe ein Gemenge aus der Verbindung $(BiO)NO^3 + H^2O$ mit kleineren oder grösseren Mengen des Salzes $(BiO)NO^3 + (BiO)OH$.

Bereitung nach der Pharm. germ. 1 Thl. krystallisirtes, wie oben erörtert bereitetes, neutrales salpetersaures Wismuth werde in einem Mörser mit 4 Thln. destillirten Wassers zu einer homogenen Mischung zerrieben und dieselbe unter Umrühren in ein Gefäss, welches 21 Thle. heisses Wasser enthält, gegossen. Der entstandene Niederschlag werde nach dem Erkalten der Flüssigkeit auf einem Filter gesammelt, nach dem Abtropfen mit wenig Wasser gewaschen, gepresst und zwischen Fliesspapier bei einer 30° C. nicht übersteigenden Temperatur getrocknet.

Eigenschaften. Das offic. basisch salpetersaure Wismuth bildet ein weisses, lockeres, krystallinisches Pulver, welches aus mikroskopisch kleinen, glänzenden, rhombischen Prismen besteht, deren Grösse und Ausbildung nach der Temperatur des zur Fällung benutzten Wassers variirt. Dasselbe röthet feuchtes Lackmuspapier. In Wasser ist es unlöslich, löslich dagegen in mässig verdünnter Salpetersäure, Salzsäure oder Schwefelsäure. Auf Zusatz von viel Wasser werden diese Lösungen wieder durch ausgeschiedenes basisches Salz getrübt. Erhitzt man das basisch salpetersaure Wismuth allmälig zum Glühen, so entweicht zunächst Wasser und Salpetersäure und es verbleibt schliesslich als Rückstand Wismuthoxyd in Gestalt eines gelben, bei starker Glühhitze schmelzenden Pulvers.

Prüfung.

1) Das Präparat sei in officineller Salzsäure, ebenso in Salpetersäure bei gelindem Erwärmen vollständig, ohne Aufbrausen löslich. — Abwesenheit von kohlensaurem Salz, Schwerspath, Gyps etc. —

2) Die mit etwas Wasser verdünnte salpetersaure Lösung werde weder durch Zusatz einiger Tropfen salpetersaurer Silberlösung — Chlorverbindungen —, noch durch Zusatz von salpetersaurer Baryumlösung — Schwefelsäure —, noch durch verdünnte Schwefelsäure (2- bis 3faches Volum nach nochmaligem Zusatz von etwas Salpetersäure) — Blei —, selbst bei längerem Stehen getrübt.

3) Kalk- und Magnesiumverbindungen. Die durch Kochen des Präparates mit dem zehnfachen Gewicht verdünnter Essigsäure (*Acetum concentratum*) erhaltene, durch Schwefelwasserstoff vollständig von Wismuth befreite Lösung, hinterlasse beim Verdunsten auf einem Uhrglase keinen Rückstand,

ebensowenig verursache ein Zusatz von kohlensaurer Natriumlösung in derselben eine Fällung.

4) Ammoniaksalze. Eine Probe des Präparats mit verdünnter Kalilauge erwärmt lasse keine Entwickelung von Ammoniak wahrnehmen.

5) Blei, Zink. Die bei der Prüfung auf Ammoniak erhaltene alkalische Lösung, welche eventuell das Blei als Bleioxydkalium: $Pb\begin{matrix}OK\\OK\end{matrix}$, das Zink als Zinkoxydkalium: $Zn\begin{matrix}OK\\OK\end{matrix}$, enthält, werde nach dem Verdünnen mit Wasser und Filtriren, durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt. Eine schwache bräunliche Färbung kann von einer Spur gelösten Wismuthsalzes herrühren und ist daher mehr Werth auf die unter 3) angegebene Prüfungsmethode auf Blei zu legen.

6) Kupfer. Das mit Ammoniak digerirte Präparat gebe ein farbloses Filtrat. Ein Kupfergehalt würde sich durch eine Blaufärbung bemerkbar machen.

7) Selen- und Tellurverbindungen. Die salzsaure Lösung des basisch salpetersauren Wismuths werde behufs Umwandlung vielleicht vorhandener Selen- oder Tellursäure in selenige oder tellurige Säure einige Minuten gekocht und noch heiss mit einer Lösung von schwefliger Säure versetzt. Es trete auch bei längerem Stehen weder eine rothe — Selen —, noch eine schwarze Färbung — Tellur — ein.

8) Arsen. 1 bis 2 g des Präparates werden in einer gut glasirten Porcellanschale mit der doppelten Menge reiner Schwefelsäure so lange erhitzt, bis alle Salpetersäure ausgetrieben und die Schwefelsäure anfängt sich zu verflüchtigen. Der Rückstand ist alsdann im Marsh'schen Apparate (s. S. 287) oder nach Bettendorf mit einem doppelten Volum gesättigter Zinnchlorürlösung (s. S. 149) auf Arsen zu prüfen.

Schwefelsaures Wismuth: $Bi^2(SO^4)^3$, wird durch Abdampfen einer Lösung von Wismuthoxyd in mässig concentrirter Schwefelsäure in Gestalt von nadelförmigen Krystallen erhalten. Auch basische Salze sind bekannt.

Schwefelwismuth, Wismuthtrisulfid: Bi^2S^3. Das Schwefelwismuth findet sich in der Natur als Wismuthglanz in Gestalt von nadelförmigen, rhombischen Krystallen oder blätterigen Massen. Künstlich wird es durch Zusammenschmelzen von Schwefel und Wismuth oder durch Fällung von Wismuthsalzlösungen mit Schwefelwasserstoff erhalten. In verdünnten Säuren und in Schwefelalkalien ist es unlöslich, löslich in starker heisser Salzsäure und in Salpetersäure.

Vergleichende Uebersicht der wichtigsten Verbindungen der Stickstoffgruppe.

N	P	As	Sb	Bi
NH^3 Ammoniak	PH^3 Phosphorwasserstoff	AsH^3 Arsenwasserstoff	SbH^3 Antimonwasserstoff	—
NCl^3 Chlorstickstoff	PCl^3 Phosphortrichlorid	$AsCl^3$ Arsentrichlorid	$SbCl^3$ Antimontrichlorid	$BiCl^3$ Wismuthtrichlorid
N^2O^3 Salpetrigsäureanhydrid	P^2O^3 Phosphorigsäureanhydrid	As^2O^3 Arsenigsäureanhydrid	Sb^2O^3 Antimonoxyd	Bi^2O^3 Wismuthoxyd
—	H^3PO^3 Phosphorige Säure	H^3AsO^3 Arsenige Säure	—	—
HNO^2 Salpetrige Säure	—	$HAsO^2$ Metarsenige Säure	$HSbO^2$ Metantimonige Säure	$HBiO^2$ Wismuthhydroxyd
N^2O^5 Salpetersäureanhydrid	P^2O^5 Phosphorsäureanhydrid	As^2O^5 Arsensäureanhydrid	Sb^2O^5 Antimonsäureanhydrid	Bi^2O^5 Wismuthsäureanhydrid
—	H^3PO^4 Phosphorsäure	H^3AsO^4 Arsensäure	H^3SbO^4 Antimonsäure	—
—	$H^4P^2O^7$ Pyrophosphorsäure	$H^4As^2O^7$ Pyroarsensäure	$H^4Sb^2O^7$ Pyroantimonsäure	—
HNO^3 Salpetersäure	HPO^3 Metaphosphorsäure	$HAsO^3$ Metarsensäure	$HSbO^3$ Metantimonsäure	$HBiO^3$? Metawismuthsäure
N^2S^2 Schwefelstickstoff	—	As^2S^2 Realgar, Arsendisulfid	—	—
—	P^2S^3 Phosphortrisulfid	As^2S^3 Auripigment, Arsentrisulfid	Sb^2S^3 Antimontrisulfid	Bi^2S^3 Wismuthtrisulfid
—	P^2S^5 Phosphorpentasulfid	As^2S^5 Arsenpentasulfid	Sb^2S^5 Goldschwefel, Antimonpentasulfid	—

Bor, B.

Atomgewicht 11. Dreiwerthig.

Geschichtliches. Das Bor wurde in reinem Zustande zuerst im Jahre 1807 von Davy dargestellt; im Jahre 1808 isolirten auch Gay-Lussac und Thenard dasselbe, indem sie Kalium auf Borsäureanhydrid einwirken liessen. Näher untersucht ist das Bor später besonders von Wöhler, St. Claire-Deville und Hampe.

Vorkommen. Das Bor kommt in der Natur nicht in freiem Zustande vor, sondern stets in Verbindung mit Sauerstoff als Borsäure: H^3BO^3, und in deren Salzen. Die natürlich vorkommende feste Borsäure führt den Namen Sassolin. Beträchtlichere Mengen derselben entströmen in gelöstem Zustande durch überhitzte Wasserdämpfe dem vulcanischen Erdboden Toscanas. Kleinere Mengen finden sich ferner im Meerwasser und in einigen Mineralquellen, vermuthlich als Magnesiumsalz — Aachen, Wiesbaden, Vichy etc. — Von den Salzen der Borsäure sind die wichtigsten: Tinkal oder natürlicher Borax: $Na^2B^4O^7 + 10H^2O$; Borocalcit: $CaB^4O^7 + 4H^2O$; Boronatrocalcit: $2CaB^4O^7 + Na^2B^4O^7 + 18H^2O$; Boracit: $2Mg^3B^8O^{15} + MgCl^2$; Stassfurtit: $2Mg^3B^8O^{15} + MgCl^2 + H^2O$. Im Pflanzenreiche ist die Borsäure in dem Samen von *Maasa* oder *Maesa picta*, einer abessinischen Primulacee aufgefunden worden.

Das Bor ist in zwei allotropen Modificationen bekannt: als amorphes und als krystallisirtes Bor.

I. Amorphes Bor. Dasselbe wird erhalten durch Erhitzen von 10 Thln. gepulvertem Borsäureanhydrid: B^2O^3, mit 6 Thln. Natrium unter einer Decke von 4 bis 5 Thln. Kochsalz. Es ist ein dunkelbraun-grünes, geruch- und geschmackloses, in frisch bereitetem Zustande etwas in Wasser lösliches Pulver. Bei Luftabschluss ist es selbst bei Weissgluth unschmelzbar. An der Luft erhitzt, verbrennt es dagegen leicht zu Borsäureanhydrid, dem etwas Borstickstoff beigemengt ist. Salpetersäure, Königswasser, concentrirte Schwefelsäure und schmelzendes Natriumhydroxyd führen dasselbe in Borsäure über. Mit Stickstoff verbindet es sich direct bei Rothgluth zu Borstickstoff: BN.

II. Krystallisirtes Bor. Das krystallisirte Bor ist in reinem Zustande nicht bekannt. Die gelben oder die mehr oder minder gelbbraun gefärbten Krystalle, welche man durch Auflösen von amorphem Bor in geschmolzenem Aluminium, oder durch Erhitzen von Borsäureanhydrid mit Aluminium erhält und die früher für krystallisirtes Bor gehalten wurden, enthalten neben Bor Kohlenstoff und Aluminium in Mengenverhältnissen, welche der Formel $B^{48}Al^3C^2$ entsprechen. Sie haben ein specifisches Gewicht von 2,68. An Glanz und Härte nähern sie sich sonst den Diamanten.

Von Agentien werden sie viel weniger angegriffen als das amorphe Bor. So lassen sich dieselben an der Luft, ohne eine Veränderung zu erleiden, glühen, ebenso ist Salpetersäure, Königswasser, Natronlauge selbst bei längerem Erhitzen ohne Einwirkung. Schmelzendes Natriumhydroxyd führt die Krystalle unter Entwicklung von Wasserstoff in borsaures Natrium über.

Das graphitartige Bor, welches man früher als eine dritte Modification dieses Elementes unterschied, ist eine Verbindung von Bor mit Aluminium.

Mit Wasserstoff liefert das Bor eine bisher wenig bekannte Verbindung.

Von Haloïdverbindungen des Bors sind bekannt das Bortrichlorid: BCl^3; das Bortribromid: BBr^3, — farblose Flüssigkeiten, welche durch Erhitzen von amorphem Bor im Chlor resp. Bromdampf erhalten werden — und das Bortrifluorid: BF^3, welches als farbloses Gas durch Erhitzen von Borsäureanhydrid mit Fluorcalcium auf Weissglühhitze dargestellt wird.

Sauerstoff- und Sauerstoff-Wasserstoffverbindungen des Bors.

Das Bor verbindet sich mit Sauerstoff direct zu:

B^2O^3, Borsäureanhydrid oder Bortrioxyd.

An Säuren sind bekannt:

H^3BO^3, Borsäure,
HBO^2, Metaborsäure,
$H^2B^4O^7$, Pyroborsäure.

Borsäureanhydrid, Bortrioxyd: B^2O^3, wird als eine farblose, glasartig durchsichtige Masse durch Erhitzen von Borsäure bis zum ruhigen Schmelzen erhalten. Dasselbe verflüchtigt sich erst bei Weissgluth und treibt in Folge dessen die stärksten Säuren aus ihren Verbindungen aus. An feuchter Luft und durch Lösen in Wasser verwandelt es sich in Borsäure.

Borsäure: H^3BO^3.

(H : 4,84, B : 17,74, O : 77,42) oder (H^2O : 43,55, B^2O^3 : 56,45.)

Syn.: *Acidum boricum*, *acidum boracicum*, *sal sedativum Hombergii*.

Geschichtliches. Die Borsäure wurde im Jahre 1702 von Homberg, einem Arzte, aus dem Borax abgeschieden und als Sedativsalz, *Sal sedativum Hombergii*, arzneilich angewendet; Baron erkannte sie jedoch erst im Jahre 1742 als einen Bestandtheil des Borax, indem er letzteren als eine Verbindung von Sedativsalz mit Natron kennen lehrte.

Fast alle in Europa verbrauchte Borsäure stammt mit Ausnahme verhältnissmässig kleiner, in Stassfurt aus Boracit gewonnener Mengen, aus Italien, wo sie in den vulcanischen Gegenden Toscanas, der Lipa-

rischen Inseln, namentlich der Insel Volcano theils in festem Zustande als Sassolin, theils gelöst in den den Erdspalten entströmenden vulcanischen Dämpfen — Soffioni — und den von diesen gebildeten Sümpfen und Teichen — Lagunen — vorkommt.

Die Gewinnung der Borsäure geschieht in der Weise, dass man die Soffioni, welche an verschiedenen Orten der toscanischen Maremmen (Castelnuovo, Sasso, Monterotondo, Larderello, Travale, Lustignano etc.) dem Erdboden entströmen, mit Mauerwerk umgiebt, dieses mit Wasser füllt und die Borsäure haltigen Dämpfe hindurchstreichen lässt, bis keine Borsäure mehr von dem Wasser aufgenommen wird. Es enthält dann die Lösung circa 2 Proc. Borsäure und wird dieselbe nur, nachdem sie sich durch Absetzen geklärt hat, in flachen, langen Bleipfannen, welche durch die Soffioni erwärmt werden, abgedampft. Die so erzeugte rohe Borsäure, welche noch bis zu 25 Proc. Verunreinigungen enthält, wird durch Umkrystallisation aus heissem Wasser gereinigt. In reinerem Zustande erhält man die Borsäure durch Zersetzung einer heiss gesättigten Boraxlösung (1 : 2) mit Salzsäure oder Salpetersäure und Umkrystallisiren der sich beim Erkalten ausscheidenden Säure:

$$\underset{\text{Borsaures Natrium}}{Na^2B^4O^7} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{2\,HCl} + \underset{\text{Wasser}}{5\,H^2O} = \underset{\text{Chlornatrium}}{2\,NaCl} + \underset{\text{Borsäure}}{4\,H^3BO^3}$$

Eigenschaften. Die Borsäure krystallisirt in farblosen, glänzenden, sich fettig anfühlenden Schuppen, welche in 26 Thln. Wasser von 15⁰ und 3 Thln. von 100⁰ löslich sind. Auch in Alkohol ist sie reichlich (1 : 6) löslich, wenig dagegen in Aether. Das specifische Gewicht derselben beträgt 1,4347. Die Borsäure ist eine schwache Säure; ihre Lösungen röthen Lackmuspapier, färben aber eingetauchtes Curcumapapier, selbst bei Gegenwart von freier Salzsäure, nach dem Trocknen, rothbraun. Kocht man die Lösung, so verflüchtigt sich ein Theil der Säure mit den Wasserdämpfen. Bringt man die Borsäure mittelst eines Platindrahtes in eine nicht leuchtende Flamme, so bewirkt sie eine Grünfärbung derselben. Letztere tritt noch mehr hervor beim Anzünden einer alkoholischen Lösung der Säure.

Die Borsäure ist eine dreibasische Säure, $B(OH)^3$, deren Salze Borate genannt werden. Dieselben haben theilweise eine complicirte Zusammensetzung, indem sie sich von den anhydrischen Formen der Borsäure ableiten. Die Alkaliverbindungen sind in Wasser mit alkalischer Reaction löslich, die übrigen nur schwer, aber nicht unlöslich.

Erhitzt man die Borsäure auf 100⁰, so verliert sie ein Molecül Wasser und verwandelt sich in die einbasische Metaborsäure: $HBO^2 = BO{-}OH$:

$$H^3BO^3 = H^2O + HBO^2.$$

Pyroborsäure oder Tetraborsäure: $H^2B^4O^7$, bildet sich, wenn man Borsäure längere Zeit auf 140 bis 160⁰ erhitzt:

$$4\,H^3BO^3 = 5\,H^2O + H^2B^4O^7.$$

Bei starker Rothgluth wird schliesslich Borsäureanhydrid: B^2O^3, gebildet.

Der Nachweis der Borsäure in freiem, wie in gebundenem Zustande geschieht dadurch, dass man die gepulverte Substanz mit etwas concentrirter Schwefelsäure anrührt, oder sie damit gelinde erwärmt. Fügt man alsdann Alkohol zu und zündet denselben an, so zeigt sich beim Umrühren der Mischung eine grüne Färbung der Flamme; bei Anwesenheit von nur kleinen Mengen, namentlich kurz vor dem Erlöschen. Kupfersalze sind vor der Prüfung auf Borsäure durch Schwefelwasserstoff zu entfernen. Auch durch Eintauchen eines Streifen Curcumapapiers in die salzsäurehaltige Auflösung des betreffenden Salzes und Trocknen des Papieres, lässt sich die Borsäure durch die bewirkte Braunfärbung erkennen [1]). So leicht sich die Borsäure qualitativ nachweisen lässt, so schwierig ist es, dieselbe quantitativ zu bestimmen, da es kein vollständiges Fällungsmittel für die Säure giebt.

Der gewöhnliche Weg der Bestimmung ist daher ein indirecter, indem man alle übrigen Bestandtheile der betreffenden Verbindung bestimmt und das noch an dem Gewicht der ursprünglichen Substanz Fehlende dann als Borsäure in Rechnung bringt.

Prüfung der Borsäure. Die gute Beschaffenheit der Borsäure ergiebt sich zunächst durch die rein weisse Farbe und die vollständige Löslichkeit in Wasser (1 : 26 bei 15°) und in Alkohol (1 : 6) — Abwesenheit von borsauren und anderen Salzen —. Die wässerige Lösung der Borsäure werde ferner weder durch salpetersaure Silberlösung — Chlorverbindungen —, noch durch Chlorbariumlösung — Schwefelsäure —, noch durch Schwefelwasserstoffwasser oder Schwefelammonium — Metalle — getrübt. Ebenso wenig erleide die Lösung derselben durch Zusatz von Schwefelcyankalium eine Rothfärbung — Eisen —.

Mischt man die wässerige Lösung der Borsäure mit einem gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure und überschichtet alsdann die heisse Mischung mit Eisenvitriollösung, so mache sich selbst bei längerem Stehen keine braune Zone an der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten bemerkbar — Salpetersäure —.

Schwefelbor: B^2S^3, welches durch Erhitzen von amorphem Bor im Schwefeldampf oder in trocknem Schwefelwasserstoff entsteht, bildet eine amorphe, weisse, glasartige Masse, die durch Wasser in Borsäure und Schwefelwasserstoff unter heftiger Reaction zerlegt wird.

Gruppe des Kohlenstoffs und Siliciums.

Die beiden dieser Gruppe angehörigen Elemente, der Kohlenstoff und das Silicium, sind vierwerthig. Die von dem Kohlenstoff sich ableitenden Verbindungen sind in so grosser Zahl und in so ausserordentlicher Mannigfaltigkeit bekannt, dass man ihre Betrachtung zum Gegenstande eines besonderen Theiles der allgemeinen Chemie, der sogenannten organischen Chemie (s. II. organischen Theil), gemacht hat. Es soll daher in diesem Abschnitte nur der Kohlenstoff selbst und einige seiner einfachsten Verbindungen, welche gewöhnlich neben denen des Siliciums abgehandelt zu werden pflegen, eine Besprechung finden.

---

[1]) Befeuchtet man das durch die Borsäure gebräunte Curcumapapier nach dem vollständigen Trocknen mit etwas Natronlauge, so färbt sich dasselbe grünschwarz. Natronlauge allein färbt Curcumapapier nur braun.

Kohlenstoff, C.

Atomgewicht 12. Vierwerthig.

Geschichtliches. Obschon die Kohle bereits seit den ältesten Zeiten bekannt ist, so ist doch erst durch die Untersuchungen von Lavoisier festgestellt worden, dass das Element Kohlenstoff (*carbone* oder *carbonium*, abgeleitet von *carbo*, Kohle) einen wesentlichen Bestandtheil derselben bildet. Derselbe wies ferner nach, dass die Kohlensäure eine Verbindung dieses Elementes mit Sauerstoff sei und erkannte er so den Diamanten, welcher bei der Verbrennung Kohlensäure liefert, als reinen Kohlenstoff.

Vorkommen. Der Kohlenstoff findet sich in der Natur nur selten in freiem Zustande als Diamant und als Graphit, dagegen in grosser Verbreitung in Verbindung mit anderen Elementen. So findet er sich gebunden an Sauerstoff als Kohlensäureanhydrid; an Sauerstoff und Metalle in den natürlichen Carbonaten; an Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff in den organischen Körpern und der durch Zersetzung derselben erzeugten Kohle.

Der Kohlenstoff ist in drei allotropen Modificationen, dem Diamant, dem Graphit und dem amorphen Kohlenstoff, bekannt, welche trotz der Verschiedenheit in ihren physikalischen Eigenschaften darin übereinstimmen, dass sie selbst bei den höchsten Temperaturen nicht flüchtig sind und beim Erhitzen sich mit Sauerstoff zu Kohlensäureanhydrid verbinden. Dem Ursprunge nach unterscheidet man mineralischen und organischen Kohlenstoff und von letzterem wieder vegetabilischen und animalischen.

I. Mineralischer Kohlenstoff.

a. Diamant. Der Diamant findet sich in Ostindien, auf Borneo, am Ural, am Cap, in Brasilien, in Californien etc. und zwar entweder im angeschwemmten Lande oder lose im Sande; seltener in Gesteinen, wie Glimmerschiefer, Itacolumit, Xanthophyllit. Er krystallisirt im regulären System und tritt auf in Octaëdern, Rhombendodecaëdern und Hexakisdodecaëdern, deren Flächen häufig gekrümmt sind. Der Diamant hat ein specifisches Gewicht von 3,5 bis 3,55. Er besitzt die grösste Härte von allen bekannten Körpern und bei vollkommener Durchsichtigkeit einen lebhaften Glanz und ein sehr starkes Lichtbrechungsvermögen. Er ist ein schlechter Leiter für Wärme und Elektricität. Bei Luftabschluss verändert der Diamant sich selbst bei sehr hohen Temperaturen nicht; bringt man ihn aber bei Luftabschluss zwischen die Kohleelektroden einer starken galvanischen Batterie, so verwandelt er sich unter intensiver Lichtentwickelung in eine schwarze coaksartige Masse. Es kann somit der Diamant nicht bei hoher Temperatur gebildet sein.

Beim starken Erhitzen an der Luft oder im Sauerstoffe verbrennt er unter starker Lichtentwickelung zu Kohlensäureanhydrid, eine kleine Menge Asche zurücklassend. Säuren greifen denselben nicht an.

b. Graphit, *Graphites*, *Plumbago*, Reissblei, Wasserblei. Der Graphit kommt in der Natur ziemlich verbreitet vor, besonders auf Gängen oder Lagern des Urgebirges, dem Granit und Gneiss; so findet sich derselbe in grösserer Menge bei Passau, in Böhmen, in Mähren, in Cumberland, in Californien, in Grönland, in Sibirien, auf Ceylon etc. Auch künstlich lässt sich der Graphit in Gestalt von hexagonalen Tafeln durch Auflösen von amorpher Kohle in geschmolzenem Eisen und langsames Erkalten der geschmolzenen Masse erhalten — Hohofengraphit —. Der natürliche Graphit bildet schwarze, undurchsichtige, metallglänzende, weiche, stark abfärbende Massen von meist blättrigem Gefüge. Derselbe hat ein specifisches Gewicht von 1,84 bis 2,25 und ist ein guter Leiter der Wärme und der Elektricität. Salpetersäure und chlorsaures Kalium verwandeln ihn in eine gelbe, Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthaltende Verbindung — Graphitsäure —. An der Luft oder in reinem Sauerstoff erhitzt, verbrennt der Graphit ebenfalls zu Kohlensäureanhydrid, jedoch schwieriger als der Diamant.

Der in der Natur vorkommende Graphit enthält stets grössere oder geringere Quantitäten von anorganischen Beimengungen (Kalk, Eisenoxyd, Silicate etc.), welche bei dem Verbrennen als Asche zurückbleiben. Um denselben davon zu befreien, schmilzt man ihn in fein geschlämmtem Zustande mit einem Gemisch aus kohlensaurem Kalium und kohlensaurem Natrium, laugt zur Entfernung des gebildeten kieselsauren Alkalis die Schmelze mit Wasser aus und digerirt schliesslich den Rückstand mit starker Salzsäure.

Der gereinigte Graphit, welcher früher als *Graphites depuratus* eine arzneiliche Anwendung fand, wurde in unvollkommener Weise einfach durch Auskochen des geschlämmten rohen Graphits mit Salzsäure oder durch 24stündige Digestion von 6 Thln. desselben mit einem Gemisch aus 1 Thl. Salzsäure, 1 Thl. Salpetersäure und 8 Thln. Wasser und schliessliches Auswaschen des Rückstandes bereitet.

Die sonstige Verwendung des Graphits ist eine sehr ausgedehnte und mannigfaltige. Ausser zur Fabrikation von Bleistiften, wozu er sich seiner Weichheit wegen vorzüglich eignet, findet der Graphit noch Verwendung zur Herstellung von Schmelztiegeln (Passauer oder Ypser Tiegel), zum Schwärzen der Oefen, zum Poliren des Schiesspulvers, sowie als Ueberzug der in der Galvanoplastik benutzten Wachs- und Gypsmodelle.

II. Organischer, amorpher Kohlenstoff.

Diese dritte Modification des Kohlenstoffs ist das Zersetzungsproduct aller sogenannten organischen Stoffe, welche dieses Element als nie

fehlenden Bestandtheil enthalten. Werden dieselben bei Luftabschluss erhitzt, so entweichen theils gasförmige, theils flüssige und feste Verbindungen und ein Theil des Kohlenstoffs bleibt in grösserer oder geringerer Reinheit als Rückstand zurück. Je nach dem Material, aus welchem er abgeschieden und je nach der Art dieser Operation hat der so gewonnene Kohlenstoff ein verschiedenes Aussehen und verschiedene Eigenschaften. Derselbe ist jedoch nie rein, denn er enthält ausser den unorganischen Bestandtheilen, welche in dem verkohlten Körper vorhanden waren, stets noch wechselnde Mengen von Wasserstoff-, und wenn derselbe aus stickstoffhaltigen Körpern gewonnen wurde, auch noch Stickstoffverbindungen.

Um reinen amorphen Kohlenstoff darzustellen, benutzt man den Russ, welcher sich aus der Flamme kohlenstoffreicher Stoffe bei unvollkommener Verbrennung absetzt. Zu diesem Behufe wird derselbe zunächst bei Luftabschluss und schliesslich in einem trockenen Chlorstrome — um den Wasserstoff zu eliminiren — stark geglüht.

Der amorphe Kohlenstoff bildet eine schwarze, undurchsichtige, unschmelzbare Masse, welche in allen Lösungsmitteln, ausgenommen einigen geschmolzenen Metallen (z. B. Eisen), unlöslich ist. Das specifische Gewicht desselben ist der porösen Beschaffenheit wegen nur schwierig zu bestimmen, jedenfalls ist es aber niedriger als das des Graphits. Ist der amorphe Kohlenstoff nicht einer sehr hohen Temperatur ausgesetzt gewesen, so ist er nur ein schlechter Leiter der Wärme und der Elektricität. Wird derselbe aber längere Zeit der Weissgluth ausgesetzt, wie z. B. die an den Wänden der Leuchtgasretorten unmittelbar ansitzenden Kohleschichten, so nimmt er eine grössere Dichtigkeit an, nähert sich in seinen Eigenschaften mehr dem Graphit und wird in Folge dessen auch zu einem Leiter der Wärme und der Elektricität. An der Luft oder im Sauerstoffe erhitzt, verbrennt der amorphe Kohlenstoff je nach seiner Beschaffenheit leichter oder schwerer zu Kohlensäureanhydrid unter starker Wärme- und Lichtentwickelung. Stets vollzieht sich diese Oxydation jedoch leichter als bei dem Diamant und dem Graphit.

Durch längeres Erhitzen mit energischen Oxydationsmitteln, wie Salpetersäure und chlorsaurem Kalium oder übermangansaurem Kalium, wird der amorphe Kohlenstoff oxydirt zu Verbindungen, welche in Wasser löslich sind.

Obschon bei gewöhnlicher Temperatur keine Affinitätswirkung zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff zu bemerken ist, so steigert dieselbe bei erhöhter Temperatur sich jedoch derartig, dass der amorphe Kohlenstoff anderen Körpern den Sauerstoff entzieht und so zu einem kräftigen Reductionsmittel wird.

Der amorphe Kohlenstoff hat ferner die Fähigkeit, Gase und Dämpfe in grosser Menge zu absorbiren, sie zu verdichten und zwar um so mehr, je poröser derselbe ist, je grösser also die Oberfläche ist, welche dem zu absorbirenden Körper dargeboten wird. Dasselbe gilt für Riech- und Fäulnissstoffe. Es erklärt sich dadurch einerseits die desinficirende

Eigenschaft desselben, andererseits die Anwendung der Kohle zur Reinigung und Conservirung des Trinkwassers und anderer Nahrungs- und Genussmittel. Auch aus Lösungen werden verschiedene Stoffe durch die Kohle mehr oder minder vollständig entfernt, so vor allem die Farbstoffe, ferner auch gewisse Alkaloide und Bitterstoffe. Letztere Eigenschaft kommt besonders der etwas Stickstoff enthaltenden Knochenkohle (s. dort) zu, welche daher eine ausgedehnte Anwendung, namentlich zum Entfärben von Flüssigkeiten findet (Zuckerfabrikation).

Verschiedene Arten der organischen Kohle.

a. Vegetabilische Kohle.

Holzkohle, *Carbo vegetabilis.* Zur Darstellung der Holzkohle werden die betreffenden Hölzer entweder in cylindrischen eisernen Retorten erhitzt und die dabei entweichenden Producte der trockenen Destillation — Holzgas, Holzgeist, Holzessig etc. (s. organ. Theil) — aufgefangen, oder die Verkohlung geschieht in den sogenannten Meilern, wobei die gebildeten Zersetzungsproducte, nachdem sie zur Austrocknung und so zur Vorbereitung der übrigen Holzmasse für die Verkohlung gedient haben, entweichen. Unter einem Meiler versteht man einen aus grösseren Holzstücken aufgeschichteten, mehr oder minder halbkuglig geformten Haufen, welcher mit einer Decke von Erde oder Kohlenstaub versehen ist. Haben die Holzscheite eine senkrechte Stellung, meist um einen oder mehrere in der Mitte befindliche Pfähle — Quandel —, so bezeichnet man sie als stehende Meiler; liegen dagegen die Hölzer horizontal, wie z. B. in den süddeutschen und russischen Meilern, so nennt man dieselben liegende Meiler. Nachdem der Meiler angezündet worden ist, wird die Verkohlung durch Oeffnen und Schliessen der in der umgebenden Decke befindlichen Luftlöcher so regulirt, dass sie allmälig von Innen nach Aussen fortschreitet.

Die so bereitete Kohle besitzt noch die Structur des angewandten Holzes und enthält ausser kleinen Mengen von Wasserstoff und Sauerstoff, noch die in dem Holze vorhanden gewesenen anorganischen Bestandtheile.

Die gute Beschaffenheit einer Holzkohle ergiebt sich durch den schwarzen, glänzenden Bruch, den hellen Ton beim Anschlagen mit einem harten Gegenstande, sowie das Verbrennen ohne Rauch und Flamme.

Zur Darstellung der Holzkohle für medizinische Zwecke — *Carbo vegetabilis praeparatus* — sind möglichst harzfreie Hölzer, wie Linden-, Pappel- oder Buchenholz zu verwenden, und ist die betreffende Kohle nach dem Ausziehen mit Wasser, Trocknen und nochmaligen Glühen alsdann auf das Feinste zu pulvern. Sie bilde ein lockeres, geschmackloses, beim Erhitzen ohne Flamme verglimmendes Pulver.

Russ, *Fuligo.* Der Russ ist ein unreiner, fein vertheilter Kohlenstoff, welcher sich aus dem Rauche unvollständig verbrennender, Kohlenstoff reicher Körper absetzt. Als Glanzruss, *Fuligo splendens,* bezeichnet man die in den Kaminen sich ansetzenden blättrigen, glänzend schwarzen Massen, welche sich durch einen eigenthümlichen brenzlichen Geruch und Geschmack, in Folge eines Gehaltes an Kreosot, Carbolsäure etc. auszeichnen. Die daraus durch Ausziehen mit Alkohol bereitete *Tinctura fuliginis* dürfte ihre Wirksamkeit wohl nur diesen Beimengungen verdanken.

Zu den vegetabilischen Kohlen zählen ferner die in der Natur in mächtigen Lagern sich findenden, als Brennmaterial verwendeten sogenannten natürlichen Kohlen. Dieselben verdanken ihre Entstehung einem Processe, welcher dem der trockenen Destillation ausserordentlich ähnlich ist, nur dass er viel langsamer verlief und zu seiner Vollendung Jahrhunderte und Jahrtausende bedurfte. Wenn pflanzliche Organismen bei gehindertem Luftzutritt, z. B. in der Tiefe der Erde, verwesen, so erleiden sie allmälig eine ähnliche Veränderung wie beim Erhitzen, sie geben Wasserstoff und Sauerstoff theils in Gestalt von Wasser, theils an einen Theil des Kohlenstoffs gebunden — Kohlensäureanhydrid, Kohlenwasserstoffe — ab und werden dadurch an Kohlenstoff relativ reicher. Je nach dem Grade der Verkohlung und der Zersetzung, welche derartige Pflanzenstoffe erlitten haben, bezeichnet man die daraus entstandenen Kohlen unter Zugrundelegung ihres Gehaltes an Kohlenstoff als Anthracit, Steinkohle, Braunkohle, Torf. Ihr durchschnittlicher Gehalt an Kohlenstoff ist im Vergleich zur Holzfaser:

Holz	52,6	Proc.	Kohlenstoff
Torf	56 bis 60	„	„
Braunkohle	60 bis 70	„	„
Steinkohle	75 bis 90	„	„
Anthracit	94	„	„

Coke oder Coaks nennt man die stark durch anorganische Bestandtheile verunreinigte Kohle, welche bei der Leuchtgasfabrikation aus Steinkohle in den Retorten zurückbleibt. Als Gaskohle bezeichnet man die an den Wandungen der Gasretorten fest anliegende, fast graphitartige Kohle.

b. Animalische Kohle.

Thierkohle, Knochenkohle, Beinschwarz, Spodium, *Carbo animalis*, *Ebur ustum*. Die durch Verkohlung thierischer Substanzen bereitete Kohle unterscheidet sich von der vegetabilischen Kohle durch einen nicht unbeträchtlichen Gehalt an Stickstoff. Sie besitzt ferner ein noch grösseres Absorptionsvermögen für Farb- und Riechstoffe als jene und findet daher ausgedehnte Anwendung zum Entfärben von Flüssigkeiten — Zuckerfabrikation —. Zu ihrer Darstellung werden fast ausschliesslich die durch Schwefelkohlenstoff oder durch Auskochen mit Wasser von Fett befreiten Knochen verwendet, indem man dieselben entweder in eisernen Cylindern oder Retorten erhitzt und die dabei entweichenden flüchtigen Producte auffängt — Thieröl, *Oleum animale foetidum* — oder indem man die Verkohlung in eisernen, bedeckten Töpfen vornimmt und die Nebenproducte verbrennen lässt. Die verkohlten Knochen werden durch besondere Maschinen gekörnt, wobei die Erzeugung des als *Ebur ustum* verwendeten pulverigen Abfalls möglichst vermieden wird.

Die getrocknete Knochenkohle enthält durchschnittlich nur 10 Proc. Kohlenstoff, der Rest besteht aus circa 84 Proc. phosphorsaurem Calcium: $Ca^3(PO^4)^2$ einschliesslich kleiner Mengen von phosphorsaurem Magnesium: $Mg^3(PO^4)^2$ und circa 6 Proc. kohlensaurem Calcium: $CaCO^3$.

Gereinigte Thierkohle. Die Reinigung der Thier- oder Knochenkohle beschränkt sich auf eine Entfernung der anorganischen Beimengungen durch Digestion mit überschüssiger roher Salzsäure, Auswaschen der hierdurch gelösten Verbindungen mit Wasser und nochmaliges Glühen des getrockneten Rückstandes in einem bedeckten Tiegel.

Fleischkohle, *Carbo carnis*. Die Pharmac. germ. lässt dieses Präparat durch Rösten von zerkleinertem, fettfreiem Kalbfleisch, dem ungefähr der dritte

Theil kleiner Knochen zugesetzt ist, bereiten und diese Operation in einem passenden bedeckten Gefässe — hessischer Tiegel oder kleine drehbare Trommel — so lange fortsetzen, als noch brennbare Dämpfe entweichen. Braunschwarzes, ohne Flamme verglimmendes Pulver von schwach brenzlichem Geruch.

Die Zusammensetzung dieser Kohle ist eine ähnliche, wie die der Knochenkohle, nur dürfte sie etwas reicher an Kohlenstoff und Stickstoff als jene sein. Dasselbe gilt von der früher bereiteten Schwalbenkohle, *Hirundines ustae*, Maulwurfskohle, *Talpae ustae* etc.

Schwammkohle, *Carbo spongiae.* Diese durch Röstung von Meeresschwamm in einer der Fleischkohle entsprechenden Weise bereitete Kohle ist reich an Kieselsäure und kohlensaurem Calcium, sie enthält ferner kleine Mengen von Jodnatrium, Schwefelcalcium und Rhodannatrium.

Erkennung. Die Kohle ist leicht an der schwarzen Farbe, der Unlöslichkeit in allen Lösungsmitteln, der Beständigkeit beim Erhitzen ohne Luftzutritt und dem Verglimmen zu Kohlensäureanhydrid, wenn sie bei Gegenwart von Sauerstoff erhitzt wird, zu erkennen. Erhitzt man dieselbe in einem Reagenzglas mit concentrirter Schwefelsäure zum gelinden Kochen und leitet die sich entwickelnden Dämpfe in ein Reagenzglas, dessen Innenwand mit einem klaren Gemische von Chlorbaryumlösung und concentrirter Ammoniakflüssigkeit stark benetzt ist, so entsteht ein weisser Niederschlag von kohlensaurem Baryum:

$$C + 2\,H^2SO^4 = CO^2 + 2\,SO^2 + 2\,H^2O$$

C	2 H²SO⁴	CO²	2 SO²	2 H²O
Kohlenstoff	Schwefelsäure	Kohlensäure-anhydrid	Schwefligsäure-anhydrid	Wasser

$$BaCl^2 + 2\,NH^4HO + CO^2 = BaCO^3 + 2\,NH^4Cl + H^2O$$

BaCl²	2 NH⁴HO	CO²	BaCO³	2 NH⁴Cl	H²O
Chlorbaryum	Ammonium-hydroxyd	Kohlensäure-anhydrid	Kohlensaures Baryum	Chlor-ammonium	Wasser

Graphit und Diamant erkennt man in gleicher Weise, nur muss der Schwefelsäure etwas chromsaures Kalium beigemischt werden. Ueber die quantitative Bestimmung des Kohlenstoffs siehe zweiten, organischen Theil.

Von den zahlreichen Verbindungen, welche der Kohlenstoff mit dem Wasserstoff eingeht — Kohlenwasserstoffe —, ebenso wie von den Haloidverbindungen wird in dem zweiten, organischen Theile die Rede sein.

Sauerstoffverbindungen des Kohlenstoffs.

Der Kohlenstoff liefert mit dem Sauerstoff zwei gasförmige Verbindungen:

CO: Kohlenoxyd oder Kohlenstoffmonoxyd,
CO^2: Kohlensäureanhydrid oder Kohlenstoffdioxyd.

Kohlenoxyd: CO. Das Kohlenoxyd bildet sich stets da, wo Kohle oder kohlenstoffhaltige Substanzen bei unzureichendem Sauerstoff oder bei einem grossen Ueberschuss der Kohle verbrennen. Dasselbe ist also als das Product

der unvollkommenen Verbrennung zu betrachten. Es wird dargestellt durch Ueberleiten von Kohlensäureanhydrid über glühende Kohlen:

CO^2	+	C	=	$2CO$
Kohlensäure-anhydrid		Kohle		Kohlenoxyd;

durch Erhitzen vieler Metalloxyde oder kohlensaurer Salze mit Kohle, z. B.:

ZnO	+	C	=	Zn	+	CO
Zinkoxyd		Kohle		Zink		Kohlenoxyd
$CaCO^3$	+	C	=	CaO	+	$2CO$
Kohlensaures Calcium		Kohle		Calcium-oxyd		Kohlenoxyd;

sowie durch Erhitzen vieler organischer Verbindungen mit Schwefelsäure. Um das Kohlenoxyd darzustellen, bedient man sich meistens der Oxalsäure oder ihrer Salze, welche beim gelinden Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure in Kohlensäureanhydrid, Kohlenoxyd und Wasser zerfällt:

$H^2C^2O^4$	=	CO^2	+	CO	+	H^2O
Oxalsäure		Kohlensäure-anhydrid		Kohlenoxyd		Wasser

Das Kohlensäureanhydrid kann leicht mittelst Hindurchleitens des entwickelten Gases durch Natronlauge entfernt werden.

Eigenschaften. Das Kohlenoxyd ist ein farbloses, geruchloses, bei — 200⁰ und einem Druck von 300 Atmosphären sich verflüssigendes Gas, welches mit blass blauer Flamme zu Kohlensäureanhydrid verbrennt. Dasselbe hat ein specif. Gew. von 0,9674 (Luft = 1) oder 14 (H = 1). In Wasser ist es nur wenig löslich, dagegen wird es reichlich von einer Lösung von Kupferchlorür in Salzsäure absorbirt. Im Sonnenlichte vereinigt es sich direct mit Chlor zu Chlorkohlenoxyd, Phosgengas: $COCl^2$.

Das Kohlenoxyd ist als ein sehr giftiges Gas zu bezeichnen, da schon kleine Mengen (1/4 bis 1/2 Proc.) bei längerem Einathmen schädlich auf den Organismus einwirken. Die Unglücksfälle, welche nicht selten durch den Dampf offener Kohlenbecken, die zur Zimmerheizung benutzt wurden, oder durch das zu frühzeitige Schliessen der Ofenklappe herbeigeführt werden, sind ebenso wie die durch Einathmen von Leuchtgas veranlassten, im Wesentlichen auf die Wirkung dieses Gases zurückzuführen.

Erkennung. Die Anwesenheit von nicht allzu kleinen Mengen von Kohlenoxydgas macht sich schon häufig durch den rauchigen Geruch der betreffenden Atmosphäre, sowie durch das Gefühl der Beklemmung beim Athmen, Kopfschmerz und Schwindel bemerkbar. Kleine Mengen (bis zu 1/4 Proc.) werden am geeignetsten durch den Spectralapparat ermittelt.

Zu diesem Behufe füllt man einen Literkolben mit sehr stark verdünntem normalem Blute an, lässt dasselbe in dem Raume, dessen Atmosphäre auf Kohlenoxydgehalt geprüft werden soll, bis auf einige Cubikcentimeter ausfliessen, oder man thut nur einige Cubikcentimeter sehr verdünntes Blut in einen leeren Literkolben, bläst mittelst eines Blasebalgs einige Male von der

zu prüfenden Luft hinein und schüttelt das Blut sodann mit der eingeströmten Luft tüchtig durch. War Kohlenoxyd vorhanden, so wird dasselbe von dem Haemoglobin des Blutes gebunden. Untersucht man derartiges Blut in einem circa 1 cm weiten Gläschen mit parallelen Wänden (Parfümgläschen), welches man dicht vor den Spalt des Spectralapparates und hinter dasselbe eine Gas- oder Petroleumlampe bringt, so zeigen sich zwei schwarze Absorptionsstreifen, welche fast genau denjenigen des gewöhnlichen Blutes entsprechen (s. zweiten, organ. Theil). Während jedoch gewöhnliches Blut auf Zusatz einiger Tropfen Schwefelammoniumlösung schon nach einigen Minuten nur noch einen Absorptionsstreifen erkennen lässt, welcher zwischen den Stellen, die die bisher vorhandenen Streifen eingenommen hatten, liegt, wird das Kohlenoxydblut selbst innerhalb einiger Tage hierdurch nicht verändert, zeigt also noch die beiden Absorptionsstreifen.

Kohlensäureanhydrid: CO^2.

(C : 27,27; O : 72,73.)

Geschichtliches. Erscheinungen, welche auf eine Entwickelung von Kohlensäureanhydrid zurückzuführen sind, waren schon im Alterthume bekannt, das Gas selbst wurde jedoch erst durch die Untersuchungen von van Helmont im Anfange des 17. Jahrhunderts als *Gas sylvestre* von anderen Gasen unterschieden. Durch Fr. Hoffmann, welcher das Gas als Bestandtheil der Mineralwässer *Spiritus mineralis* nannte, wurde dasselbe als eine schwache Säure bezeichnet. Black (1757) nannte das Kohlensäureanhydrid fixe Luft, indem er zeigte, dass es in den milden Alkalien und alkalischen Erden zum Unterschiede von den ätzenden gebunden, fixirt sei. Bergmann (1774) wies das Vorkommen dieser Luftart in der Atmosphäre nach und gab ihr daher den Namen Luftsäure. Ihre Zusammensetzung und ihre chemische Natur wurde zuerst von Lavoisier ermittelt und auch von ihm der Name *Acide carbonique*, Kohlensäure, eingeführt.

Vorkommen. Das Kohlensäureanhydrid findet sich in der Natur sowohl im freien, als auch im gebundenen Zustande in grosser Verbreitung. Frei kommt dasselbe als Bestandtheil der Atmosphäre (1000 Vol. enthalten durchschnittlich 0,4 Vol.), sowie in grösserer oder geringerer Menge in allem natürlich vorkommendem Wasser, insbesondere in den als Säuerlinge oder Sauerbrunnen bezeichneten Mineralwässern vor. Grosse Mengen von Kohlensäureanhydrid, welche ihre Entstehung vulcanischer Thätigkeit verdanken, entströmen auch direct dem Erdboden, so z. B. an verschiedenen Punkten der Rheingegend, in der Hundsgrotte bei Neapel, aus den sogenannten Mofetten Italiens etc.

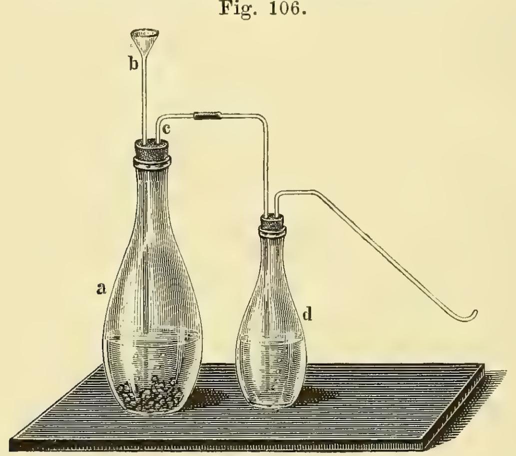
An basische Oxyde gebunden, findet sich das Kohlensäureanhydrid in den natürlich vorkommenden kohlensauren Salzen — Carbonaten —, von denen das kohlensaure Calcium: $CaCO^3$, das häufigste und verbreitetste ist. (Kalkspath, Arragonit, Marmor, Kreide, Kalkstein.) Ferner findet sich von den natürlichen Carbonaten in grösserer

Menge der Dolomit: $MgCO^3 + CaCO^3$; der Magnesit: $MgCO^3$; der Witherit: $BaCO^3$; der Strotianit: $SrCO^3$; der Spatheisenstein: $FeCO^3$.

Bildung. Das in der Atmosphäre befindliche Kohlensäureanhydrid verdankt seine Entstehung mannigfachen Ursachen. So bildet sich dasselbe z. B. als das Product der Verbrennung des Kohlenstoffs oder der kohlenstoffhaltigen Substanzen an der Luft; so tritt es ferner auf bei dem Athmungsprocesse der Menschen und Thiere, sowie bei den Processen der Gährung, der Fäulniss und der Verwesung organischer Stoffe.

Darstellung. Die Darstellung des Kohlensäureanhydrids im Kleinen geschieht durch Uebergiessen eines kohlensauren Salzes mit einer verdünnten Säure. Gewöhnlich bedient man sich des kohlensauren Calciums — Marmor oder Kreide —, welches in haselnussgrossen Stücken in der Entwickelungsflasche *a* (Fig. 106) mit einer genügenden Menge Wasser übergossen wird,

Fig. 106.



dem man von Zeit zu Zeit durch das Trichterrohr *b* etwas rohe Salzsäure zugiebt:

$CaCO^3$	+	$2HCl$	=	$CaCl^2$	+	CO^2	+	H^2O
Kohlensaures Calcium		Chlorwasserstoff		Chlorcalcium		Kohlensäure-anhydrid		Wasser

Das entweichende Gas ist vor dem Gebrauche noch durch die Waschflasche *d* zu leiten, um es von Salzsäurespuren zu befreien.

Bedarf man eines lange andauernden und leicht zu regulirenden Kohlensäurestromes, so bedient man sich des Seite 136 beschriebenen Kipp'schen Apparates.

Im Grossen bereitet man das Kohlensäureanhydrid meist durch Glühen von kohlensaurem Calcium oder durch Leiten von Luft über glühenden Coaks.

Eigenschaften. Das Kohlensäureanhydrid ist bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Drucke ein farbloses, nicht brennbares Gas von schwach säuerlichem Geruche und Geschmacke. Es hat ein

specifisches Gewicht von 1,524 (Luft = 1) oder 22 (H = 1). 1 l davon wiegt bei 0° und 760 mm Druck 1,9712 g.

Unter starkem Drucke — bei 0° und 36 Atmosphären oder bei gewöhnlicher Temperatur und 50 bis 60 Atmosphären Druck — verdichtet sich das Kohlensäureanhydrid zu einer farblosen, leicht beweglichen, mit Wasser kaum mischbaren Flüssigkeit von 0,947 specif. Gew., bei 0° (Wasser = 1). An der Luft verdunstet, erzeugt das flüssige Kohlensäureanhydrid eine Kälte von — 79°, wobei es selbst zum Theil zu einer lockeren, schneeartigen Masse erstarrt, die erst bei — 57° wieder schmilzt.

Das Kohlensäureanhydrid vermag weder das Athmen, noch die Verbrennung zu unterhalten, es ersticken daher lebende Wesen und verlöschen brennende Körper in demselben. Schon eine Beimengung von 1 Proc. Kohlensäureanhydrid zur atmosphärischen Luft verursacht bei längerem Einathmen Unbehagen und Störung der Functionen des Organismus. In schlecht ventilirten Räumen, wo viele Menschen athmen, sammelt sich nicht selten dieses Gas in Mengen von 0,5 bis nahe an 1 Proc. an. Wasser nimmt bei 0° $1^3/_4$ Vol. davon auf, bei 15° ungefähr nur 1 Vol. Vermehrt man den Druck, so nimmt das Absorptionsvermögen des Wassers, innerhalb gewisser Grenzen, in gleichem Maasse zu, so dass bei 2, 3, 4 Atmosphären Druck auch die 2-, 3-, 4fache Menge des Quantums an Kohlensäureanhydrid in Lösung geht, welches bei gewöhnlichem Luftdrucke aufgenommen wird. Derartiges mit Kohlensäureanhydrid übersättigtes Wasser — künstliches und natürliches Mineralwasser — giebt, sobald der Druck aufgehoben oder vermindert wird, den Ueberschuss an gelöstem Gas unter Schäumen und Perlen wieder ab. Eine solche wässrige Lösung von Kohlensäureanhydrid röthet Lackmuspapier schwach, beim Trocknen desselben verschwindet jedoch die Färbung wieder. Kali und Natronlauge absorbiren das Kohlensäureanhydrid vollständig unter Bildung kohlensaurer Salze.

Erkennung. Die Erkennung des freien Kohlensäureanhydrids geschieht dadurch, dass man dasselbe in klares Kalk- oder Barytwasser — Auflösungen von Calcium- oder Baryumhydroxyd — leitet oder dass man die Luft, welche dasselbe enthält, damit schüttelt. Bei Anwesenheit von Kohlensäureanhydrid entsteht ein weisser Niederschlag von kohlensaurem Calcium: $CaCO^3$, oder kohlensaurem Baryum: $BaCO^3$, welcher in einem Ueberschusse des kohlensäurehaltigen Wassers, ebenso in verdünnten Säuren, in letzterem Falle unter Aufbrausen, löslich ist.

Ueber die quantitative Bestimmung des freien Kohlensäureanhydrids in der Luft und im Wasser, s. S. 119 und S. 225 bis 228.

Kohlensäure und kohlensaure Salze.

Das Hydrat des Kohlensäureanhydrids: H^2CO^3, ist im freien Zustande nicht bekannt, indem es sofort sich in das Anhydrid und in Wasser

spaltet. In der wässrigen Lösung des Kohlensäureanhydrids ist jedenfalls die Anwesenheit der eigentlichen Kohlensäure: H^2CO^3, anzunehmen, da eine solche die Fähigkeit besitzt, Lackmuslösung zu röthen, während dem trocknen Anhydrid dieselbe abgeht. In ihren Salzen, welche **Carbonate** genannt werden und sich theilweise durch eine grosse Beständigkeit auszeichnen, tritt die Kohlensäure als schwache zweibasische Säure auf. Je nachdem ein oder zwei Atome Wasserstoff in derselben durch Metall ersetzt werden, entstehen saure oder neutrale Salze:

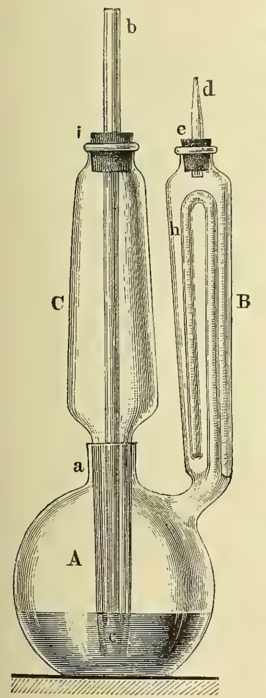
OH	OK	OK
|	|	|
CO	CO	CO
|	|	|
OH	OH	OK
Kohlensäure	Saures kohlensaures Kalium	Neutrales kohlensaures Kalium

Von den neutralen kohlensauren Salzen sind in Wasser nur die der Alkalien und zwar mit stark alkalischer Reaction löslich, wogegen alle übrigen darin schwer oder unlöslich sind und daher durch Fällung ihrer Salzlösungen durch kohlensaures Kalium oder Natrium erzeugt werden können. Von den sauren Salzen lösen sich ausser denen der Alkalien, noch die der alkalischen Erden, des Magnesiums, des Eisens und des Mangans in Wasser. Diese Lösungen erleiden jedoch schon beim Stehen an der Luft, schneller noch beim Erwärmen, unter Entwickelung von Kohlensäureanhydrid und Abscheidung von neutralem kohlensaurem oder basisch kohlensaurem Salz eine Zersetzung. Auch die sauren kohlensauren Alkalien verursachen in Metall- und Erdsalzlösungen, mit Ausnahme von denen des Magnesiums und Calciums, schon in der Kälte, beim Erwärmen auch in letzteren, entsprechende Fällungen. Beim Glühen zeigen nur die neutralen Alkalicarbonate — Ammoniumcarbonat ausgenommen —, sowie die des Baryums und Strontiums sich als feuerbeständig; alle übrigen kohlensauren Salze werden unter Entwickelung von Kohlensäureanhydrid zerlegt. Alle kohlensauren Salze werden durch Säuren unter Entwickelung von Kohlensäureanhydrid, welches unter Aufbrausen entweicht, zersetzt. Bei einigen der natürlich vorkommenden Carbonate — Spatheisenstein — tritt jedoch diese Zerlegung erst durch concentrirtere Säuren und besonders beim Erwärmen ein. Wird das hierbei entweichende Gas in Kalk- oder Barytwasser geleitet, so verursacht es eine weisse Fällung von kohlensaurem Calcium, resp. kohlensaurem Baryum. Dieses Verhalten dient zur **Erkennung des Kohlensäureanhydrids im gebundenen Zustande**. Soll das abgeschiedene Kohlensäureanhydrid neben Schwefligsäureanhydrid oder neben Schwefelwasserstoff nachgewiesen werden, so ist das dazu verwendete Kalk- oder Barytwasser zuvor mit etwas Ammoniak zu versetzen.

Die Kohlensäure spielt in dem Haushalte der Natur eine sehr wichtige Rolle. Sie ist es, welche dem Trinkwasser den angenehmen, er-

frischenden Geschmack verleiht, sie ist es ferner, welche bewirkt, dass das Wasser eine Reihe von Substanzen — Calcium-, Magnesium-, Eisenverbindungen — die an und für sich in Wasser unlöslich sind, aufzulösen und sie hierdurch dem pflanzlichen und thierischen Organismus zuzuführen vermag, sie ist es weiter, woraus letztere den zu ihrem Aufbau nothwendigen Kohlenstoff entnehmen. Denn der Kohlenstoff wird den chlorophyllhaltigen, nicht schmarotzenden Pflanzen, wenn auch nicht ausschliesslich, so doch hauptsächlich dadurch zugeführt, dass die chlorophyllhaltigen Organe Kohlensäureanhydrid aus der Atmosphäre aufnehmen, dieses unter dem Einflusse des Lichts in seine Bestandtheile Kohlenstoff und Sauerstoff zerlegen, ersteren dann zum weiteren Aufbau verwenden, letzteren dagegen wieder ausscheiden. Es ist somit das Verhalten der Pflanzen in Bezug auf die Atmosphäre dem der Thiere gerade entgegengesetzt, indem letztere derselben durch die Respiration Sauerstoff entziehen und Kohlensäureanhydrid zuführen. Den Pflanzen ist somit die Erhaltung der unveränderten Zusammensetzung unserer Atmosphäre zu verdanken. Auch in der Technik und in der Medicin findet die Kohlensäure eine ausgedehnte Verwendung. So wird sie z. B. benutzt zur Darstellung einer Reihe neutraler und saurer kohlensaurer Salze, zur Bereitung künstlicher Mineralwässer, zur Herstellung moussirender, erfrischender Getränke etc.

Fig. 107.



Bestimmung. Um das in einem kohlensauren Salze enthaltene Kohlensäureanhydrid quantitativ zu bestimmen, kann man dasselbe, nachdem es in einem geeigneten Apparate durch Zusatz einer Säure abgeschieden und alsdann mittelst Hindurchleitens durch ein Chlorcalciumrohr getrocknet worden ist, in einen mit starker Kalilauge gefüllten Kugelapparat eintreten lassen und es so zur directen Wägung bringen. Gewöhnlich pflegt man dasselbe jedoch indirect, d. h. durch den Gewichtsverlust, welchen die betreffenden Verbindungen erleiden, wenn sie mit einer Säure in geeigneten Apparaten übergossen werden, zu bestimmen. Man wendet hierzu zweckmässig den von Geissler construirten Apparat an. (Fig. 107.) Derselbe besteht aus zwei Theilen, *AB* und *C*. Der Theil *C*, welcher leicht abgenommen werden kann und bei *a* luftdicht eingeschliffen ist, trägt in seinem Innern ein enges, unten und oben offenes, bei *c* luftdicht eingeschliffenes Glasrohr *b c*. Der Kork *i* dient dazu, um letzteres in der richtigen Stellung zu erhalten. Die zu analysirende, genau abgewogene Menge der Substanz wird in *A*, nachdem der obere Theil *C* abgenommen, eingetragen und mit Wasser bis zu dem in der Figur angedeuteten Stande übergossen. Hierauf

wird *C*, nach dem Heraufschieben des Korkes *i*, mittelst einer Pipette mit verdünnter Salpetersäure fast voll gefüllt, der Kork *i*, ohne *bc* zu heben, wieder herabgedrückt und dann *C* in *A* eingefügt. Nachdem *B* noch zur Hälfte mit concentrirter Schwefelsäure gefüllt und das Glasrohr *bc* mit einem Kautschukröhrchen, in welches ein Stückchen Glasstab gesteckt ist, verschlossen worden ist, wird der Apparat genau gewogen. Die Zersetzung des kohlensauren Salzes wird alsdann in der Weise bewirkt, dass man das Glasrohr *bc* etwas lüftet und so Salpetersäure aus *C* in *A* fliessen lässt. Das Kohlensäureanhydrid entweicht durch *B* und wird durch die darin befindliche Schwefelsäure getrocknet. Ist die Zersetzung beendet, so erwärmt man *A* vorsichtig bis nahe zum Sieden, öffnet den Verschluss von *b* und saugt bei *d* mittelst eines Kautschukschlauches Luft durch den Apparat, um das Kohlensäureanhydrid vollständig daraus zu entfernen. Man lässt hierauf vollständig erkalten und wiegt den Apparat wieder. Der Gewichtsverlust ist gleich der Menge des Kohlensäureanhydrids: CO^2, welches in der angewendeten Substanz enthalten war.

Es sei z. B. angewendet 1 g kohlensaures Calcium und es habe der Gewichtsverlust 0,44 g betragen, so enthielt dasselbe 44 Proc. CO^2:

$$1 : 0{,}44 = 100 : x$$
$$x = 44.$$

Schwefelkohlenstoff, Kohlenstoffdisulfid: CS^2.

(C : 15,79, S : 84,21.)

Syn.: *Carboneum sulfuratum, alkohol sulfuris.*

Diese von Lampadius (1796) zuerst dargestellte Verbindung entspricht in ihrer Zusammensetzung dem Kohlensäureanhydrid. Der Schwefelkohlenstoff wird fabrikmässig durch Ueberleiten von Schwefeldampf über glühende Kohlen gewonnen. Zu diesem Behufe destillirt man entweder ein Gemisch aus Schwefelkies und Kohle oder man erhitzt in gusseisernen Cylindern Kohle bis zum Glühen und trägt durch ein, bis auf den Boden des Cylinders reichendes Rohr, allmälig Schwefel ein. Der Schwefel verdampft und verbindet sich mit dem Kohlenstoff zu Schwefelkohlenstoff, welcher alsdann in geeigneten Condensationsapparaten aufgefangen wird. Von dem beigemengten Schwefel und gelösten Schwefelwasserstoffe wird das so gewonnene Rohproduct durch Rectification und durch Leiten der Dämpfe nach einander durch Lösungen von Kalihydrat, von Eisenvitriol und von Kupfersalzen, befreit. Um jedoch den Schwefelkohlenstoff von den ihm weiter beigemengten schwefelhaltigen, organischen Verbindungen, welche ihm den unangenehmen Geruch verleihen, zu befreien, schüttelt man ihn mit etwas metallischem Quecksilber oder mit circa $^1/_2$ Proc. Quecksilberchlorid und rectificirt denselben schliesslich wiederholt nach Zusatz von 2 Proc. reinen, fetten Oeles.

Eigenschaften. Der Schwefelkohlenstoff ist eine wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche bei 46° siedet und bei 15° ein specif. Gew. von 1,272 hat.

In reinem Zustande besitzt derselbe einen angenehmen ätherischen Geruch. In Wasser ist er unlöslich. Sein Dampf ist sehr leicht entzündlich, an der Luft mit blauer Flamme zu Kohlensäure- und Schwefligsäureanhydrid verbrennend. Beschleunigt man die Verdunstung des Schwefelkohlenstoffs durch Einblasen eines feuchten Luftstromes, so scheidet sich ein Hydrat desselben als eine schneeartige Masse aus, welches jedoch schon bei — 3^0 wieder zerfällt. Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure greifen den Schwefelkohlenstoff nicht an. Mit den Schwefelverbindungen der Alkalimetalle vereinigt sich derselbe unter Bildung von Sulfosalzen:

$$K^2S + CS^2 = K^2CS^3$$

Schwefelkalium	Schwefelkohlenstoff	Sulfokohlensaures Kalium

Die sulfokohlensauren Salze entsprechen in ihrer Zusammensetzung den Salzen der Kohlensäure und werden daher Sulfocarbonate genannt. Die freie Säure selbst, welche sich daraus durch Salzsäure als ein rothbraunes, leicht zersetzbares Oel abscheidet, hat die Formel $H^2CS^3 = CS{SH \atop SH}$; sie wird als Schwefelkohlensäure, Sulfocarbonsäure, Thiokohlensäure bezeichnet.

Der Schwefelkohlenstoff ist ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für viele Körper, z. B.: Phosphor, Schwefel, Jod, Oele, Harze, Fette, und verdankt er dieser Eigenschaft seine ausgedehnte Anwendung zum Ausziehen von Oelen und Fetten aus Samen und zum Entfetten von Wolle und Wollabfällen.

Wegen seiner fäulniss- und gährungswidrigen Eigenschaften findet der Schwefelkohlenstoff auch Anwendung zur Conservirung von Fleisch, Gemüse etc., indem man dieselben einfach in einer Atmosphäre, welche etwas Schwefelkohlenstoff enthält, aufbewahrt.

Jod wird vom Schwefelkohlenstoff mit so intensiver Farbe gelöst, dass schon die geringsten Mengen davon sich durch eine violettrothe Farbe anzeigen — Reaction auf freies Jod —.

Setzt man den chemisch reinen, vollkommen farblosen Schwefelkohlenstoff dem Lichte aus, so färbt er sich allmälig gelb und nimmt wieder den unangenehmen Geruch der rohen Verbindung an. Bei längerer Aufbewahrung im Sonnenlichte scheidet sich aus dem Schwefelkohlenstoff eine geringe Menge rothbrauner Flocken ab, denen die Zusammensetzung eines Einfach-Schwefelkohlenstoffs: CS, zukommt, gleichzeitig geht freier Schwefel in Lösung. Der Einfach-Schwefelkohlenstoff ist fast in allen Lösungsmitteln unlöslich. Bei 200^0 zerfällt er in Schwefel und Kohle.

Erkennung. Kleine Mengen von Schwefelkohlenstoff können leicht in folgender Weise erkannt werden: Mischt man eine kleine Menge

Schwefelkohlenstoff — etwa einen Tropfen — mit der 4- bis 5fachen Menge alkoholischen Ammoniaks, so bleibt beim Verdampfen des Gemisches im Wasserbade ein Rückstand von Schwefelcyanammonium:

$$CS^2 + 4NH^3 = (NH^4)SCN + (NH^4)^2S$$

Schwefelkohlenstoff	Ammoniak	Schwefelcyanammonium	Schwefelammonium

Löst man alsdann den Verdampfungsrückstand in wenig Wasser auf, fügt zu der Flüssigkeit einige Tropfen verdünnter Eisenchloridlösung und schliesslich einige Tropfen Salzsäure, so tritt eine rothe Färbung von gebildetem Schwefelcyaneisen ein:

$$6(NH^4)SCN + Fe^2Cl^6 = Fe^2(SCN)^6 + 6NH^4Cl$$

Schwefelcyanammonium	Eisenchlorid	Schwefelcyaneisen	Chlorammonium

Die durch das gebildete Schwefelcyaneisen bedingte Rothfärbung tritt noch deutlicher hervor, wenn man das Gemisch mit etwas Aether schüttelt. Nach dem Absetzen lagert sich die Aetherschicht mit blutrother Farbe auf der wässrigen Flüssigkeit ab.

Prüfung. Die Reinheit des Schwefelkohlenstoffs ergiebt sich zunächst durch den Siedepunkt, das specifische Gewicht, den Geruch, die Farbe, die vollständige Flüchtigkeit und die neutrale Reaction. Letztere wird ermittelt durch Schütteln einer Probe mit etwas Wasser, welches zuvor durch einen Tropfen Lackmustinktur schwach violettblau gefärbt ist. Die Farbe der Lackmuslösung werde hierdurch nicht verändert — Anwesenheit von schwefliger Säure oder Schwefelsäure —. Ebenso wenig mache sich eine braune Färbung beim Schütteln des zu prüfenden Schwefelkohlenstoffs mit etwas Bleiessig bemerkbar — Schwefelwasserstoff —.

Schüttelt man den Schwefelkohlenstoff (1 bis 2 g) in einem trocknen Gefässe mit einem Tröpfchen metallischen Quecksilbers, so darf dasselbe sich nicht mit einer Haut von schwarzem Schwefelquecksilber bekleiden — Anwesenheit von gelöstem Schwefel —.

Kohlenoxysulfid, Carbonylsulfid: COS. Dieses Gas findet sich in der Natur in verschiedenen schwefelhaltigen Mineralquellen. Es bildet sich durch directe Vereinigung von Kohlenoxyd und Schwefeldampf, wenn beide durch eine rothglühende Röhre geleitet werden. Dargestellt wird dasselbe am einfachsten durch gelindes Erwärmen von Schwefelcyankalium: KCNS, mit Schwefelsäure, von der man 5 Vol. mit 4 Vol. Wassers zuvor verdünnt hat.

Das Kohlenoxysulfid ist ein farbloses, leicht entzündliches, unangenehm riechendes Gas, von dem Wasser ein gleiches Volum auflöst. Die wässrige Lösung zersetzt sich bald unter Bildung von Schwefelwasserstoff und Kohlensäureanhydrid. Von wässrigen ätzenden Alkalien wird das Gas leicht absorbirt, indem Schwefelalkalien und kohlensaure Alkalien gebildet werden. Specif. Gew. 2,1 (Luft = 1).

Vorgänge in der Flamme kohlenstoffhaltiger Verbindungen.

Nachdem bereits Seite 97 und 98 das Wesen der Verbrennungserscheinungen im Allgemeinen erörtert ist, mögen hier die Vorgänge, welche speciell bei dem Verbrennen des Kohlenstoffs und seiner Verbindungen stattfinden, erläutert werden.

Die Erscheinung der Verbrennung vollzieht sich zum Theil mit Bildung einer Flamme, zum Theil findet nur ein Erglühen, ein Verglimmen statt. Mit Flamme werden alle diejenigen Körper verbrennen, welche entweder selbst gasförmig sind oder welche bei der, durch die Verbrennung erzeugten Temperatur, sich in Gase verwandeln oder wenigstens gasförmige Zersetzungsproducte liefern. So verbrennen mit Flamme z. B.: das Leuchtgas, der Phosphor, der Schwefel, das Paraffin, die Fette, das Holz, die Steinkohlen etc. Körper, welche dagegen bei ihrer Verbrennung weder selbst gasförmig werden, noch dabei brennbare Gase erzeugen, wie z. B.: reine Holzkohle, fein vertheiltes Eisen etc., brennen ohne Flamme, zeigen nur ein Erglühen. Jede Flamme ist somit nichts Anderes als ein brennendes Gas.

Die Flamme kann weiter je nach der Natur der Verbrennungsproducte leuchtend oder nicht leuchtend sein. Die Flamme eines Körpers wird eine leuchtende sein, wenn derselbe als das Product der Verbrennung einen festen Körper liefert. Die Theilchen dieses festen Verbrennungsproductes werden in der Flamme schwebend erhalten, werden dabei durch die in der Flamme obwaltende hohe Temperatur zur Weissgluth erhitzt und machen auf diese Weise, indem sie ein intensives Licht ausstrahlen, die Flamme zu einer leuchtenden. Dagegen brennen mit nicht leuchtender Flamme alle diejenigen Gase und Dämpfe, welche als Verbrennungsproduct nur Körper von gleichem Aggregatzustande liefern. Die Flamme derartiger Körper wird aber sofort leuchtend, sobald man feste Körper in dieselben hineinbringt und letztere auf diese Weise darin zum Glühen erhitzt. So verbrennt der Phosphor, das Magnesium, das Zink mit blendend leuchtender Flamme, weil die bei der Verbrennung erzeugten Producte: das Phosphorpentoxyd, das Magnesiumoxyd, das Zinkoxyd, fest sind und sie in Folge dessen durch die hohe Temperatur der Flamme zur Weissgluth erhitzt werden können.

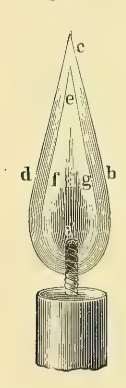
Ein Aehnliches gilt von der Flamme des Leuchtgases, sowie der unserer Kerzen und Lampen. Hier ist es der fein vertheilte, zur Weissgluth erhitzte Kohlenstoff, welcher in Folge der Zersetzung, welche bei der Verbrennung kohlenstoffreicher Kohlenwasserstoffe in kohlenstoffärmere und Kohlenstoff eintritt, — z. B.: Aethylen: C^2H^4, in Sumpfgas: CH^4 und Kohlenstoff: C — sich als solcher abscheidet und so das Leuchten hervorbringt. Bringt man daher in derartige Flammen einen kalten Gegenstand, so scheidet sich in Folge der dadurch bewirkten Tempe-

raturerniedrigung, an demselben fein vertheilter Kohlenstoff als Russ ab. Ein Gleiches findet in Gestalt des Russens oder Rauchens der Flamme statt, wenn der Zutritt des Sauerstoffs nur ein mangelhafter ist, mithin der abgeschiedene, weissglühende Kohlenstoff, an dem äusseren Rande der Flamme nicht vollständig zu Kohlensäureanhydrid verbrennen konnte, wie es bei normalem Luftzutritte daselbst durch die unmittelbare Berührung mit überschüssigem Sauerstoffe der Atmosphäre geschieht.

Entzündet man dagegen den Wasserstoff oder den Alkohol, so ist die Flamme eine nicht leuchtende, da in beiden Fällen die Verbrennungsproducte gasförmige, nämlich in ersterem Falle Wasserdampf, in letzterem Kohlensäureanhydrid und Wasserdampf sind. Hält man jedoch in diese nicht leuchtenden Flammen einen Platindraht, welchen man zuvor in Kochsalzlösung getaucht hat, so werden dieselben sofort leuchtend, indem die sich verflüchtigenden Kochsalztheilchen darin zur Weissgluth erhitzt werden.

An jeder leuchtenden Flamme, gleichgiltig ob dieselbe von Leuchtgas oder von einer Kerze gespeist wird, kann man drei Theile unterscheiden: einen inneren dunklen, nicht leuchtenden Kern *aa'* (Fig. 108), welcher unverbrannte Gase oder Dämpfe enthält; eine diesen Kern umgebende, stark leuchtende Hülle *efg*, in welcher durch Einwirkung von Sauerstoff aus der Atmosphäre die Temperatur erhöht wird und in Folge dessen eine weitere Zersetzung der Gase und Dämpfe unter Abscheidung von glühendem Kohlenstoff stattfindet, und eine dritte, wenig leuchtende Hülle *bcd*, in der die vollständige Verbrennung des in *efg* ausgeschiedenen, dort zum Weissglühen erhitzten Kohlenstoffs, durch den von Aussen ungehindert zutretenden Sauerstoff bewirkt wird. Die verschiedenen Theile einer leuchtenden Flamme müssen somit auch chemisch verschieden auf Körper einwirken, welche in dieselben gebracht werden. Bringt man einen sauerstoffhaltigen Körper an einem Platindrahte oder an einem Asbestfaden in den mittleren leuchtenden Theil der Flamme, so wird ihm durch die daselbst vorhandenen brennbaren, stark erhitzten Gase und den weissglühenden, fein vertheilten Kohlenstoff der Sauerstoff entzogen — er wird reducirt —. Führt man dagegen leicht oxydirbare Stoffe in die äussere, schwach leuchtende Hülle der Flamme ein, so werden dieselben durch die hohe Temperatur und den in reichlicher Menge vorhandenen Sauerstoff leicht mit diesem verbunden — sie werden oxydirt —.

Fig. 108.



Jede leuchtende Gas- oder Kerzenflamme, sowie alle die, welche das Leuchten dem darin zur Weissgluth erhitzten, fein vertheilten Kohlenstoff verdanken, lassen sich leicht in nicht leuchtende verwandeln. Führt man nämlich in den inneren, nicht leuchtenden Kern einen Luftstrom ein, so kann sich kein glühender, das Leuchten bedingender, Kohlenstoff ausscheiden, sondern derselbe wird sogleich durch den zur Genüge vor-

handenen Sauerstoff zu Kohlensäureanhydrid oxydirt. Mit dieser Verminderung oder mit dieser Aufhebung des Leuchtens der Flamme, findet gleichzeitig eine Erhöhung der Temperatur innerhalb derselben statt,

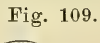
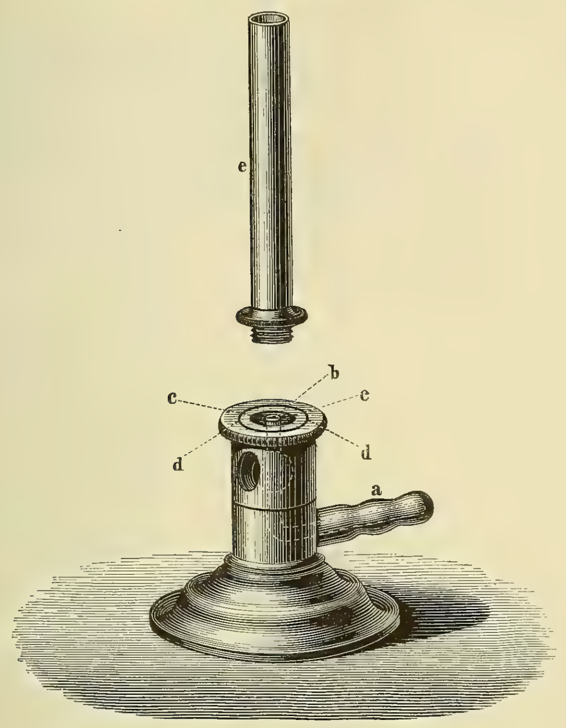


Fig. 109.



indem die Verbrennung sich mit grösserer Schnelligkeit und Intensität vollzieht. Zur Herstellung derartiger nicht leuchtender Gasflammen benutzt man in den Laboratorien die Bunsen'schen Brenner. (Fig. 109.)

Das Leuchtgas tritt aus dem kurzen, engen Rohre *b*, welches oben durch drei um einen Punkt sternförmig gruppirte Spalten geöffnet ist, aus und steigt von hieraus, gemischt mit Luft, die durch die kreisrunden Oeffnungen des Mantels *c* einströmt, in das aufzuschraubende Metallrohr *e*. Der Zutritt der Luft lässt sich meistentheils noch dadurch nach Belieben reguliren, dass man den unteren Mantel *c* noch mit einem drehbaren, ebenfalls zwei Löcher von der gleichen Grösse, wie die in *c*, enthaltenden Cylinder *d* umgiebt und man so durch Drehung dieses äusseren Cylinders die Oeffnungen des inneren ganz oder theilweise schliessen und die Flamme so zu einer leuchtenden oder nicht leuchtenden machen kann.

Je nach der Regulirung des zutretenden Luftstromes kann man an einer derartigen Flamme (Fig. 110, a. f. S.) zwei oder drei Theile unterscheiden: 1) den dunklen Kern $a'aaa'$, welcher unverbranntes mit Luft

gemischtes Leuchtgas enthält; 2) den äusseren Mantel *a′ c a′ b*, von brennenden mit Luft gemischten Gasen gebildet und ferner bei richtiger Regulirung des Luftstromes, durch theilweises Schliessen der Luftlöcher, noch 3) die leuchtende Spitze *a b a*. In einer derartigen Flamme unterscheidet man weiter je nach der chemischen Wirkung, welche in derselben ausgeübt wird, sechs Reactionsräume: 1) die Flammenbasis bei α mit der niedrigsten Temperatur; 2) den Schmelzraum mit der höchsten Temperatur bei β; 3) den unteren Oxydationsraum bei γ, in dem man besonders Körper, die leicht Sauerstoff aufnehmen, oxydiren kann; 4) den oberen Oxydationsraum bei ε, welcher am energischsten oxydirend wirkt; 5) den unteren, mässig reducirenden Reductionsraum bei δ; 6) den oberen Reductionsraum bei η, gebildet durch die leuchtende, durch theilweises Schliessen der Zuglöcher, hervortretende Spitze *a a b*, in welcher eine energisch redurcirende Wirkung ausgeübt wird.

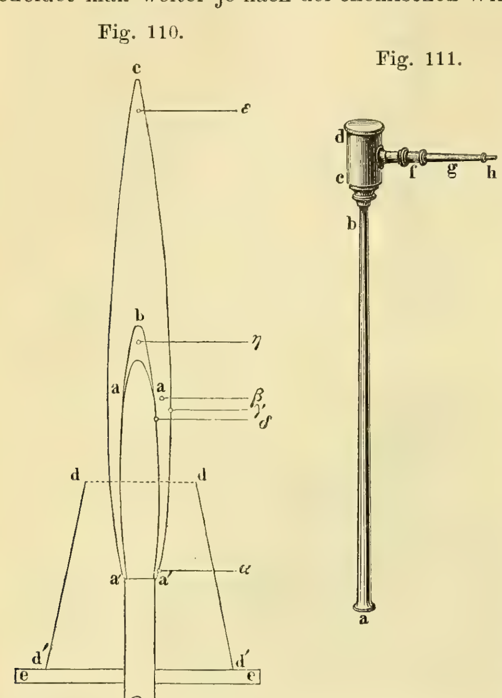
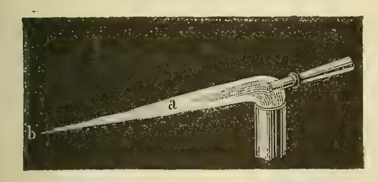


Fig. 110. Fig. 111.

Dasselbe, was bei dem Bunsen'schen Brenner durch directes Mischen von Leuchtgas mit Luft erreicht wird, lässt sich auch durch Einblasen eines starken Luftstromes mittelst des Löthrohres (Fig. 111) in den inneren dunklen Kern jeder leuchtenden Flamme erreichen. Die Flamme wird dadurch seitlich abgelenkt und stark zugespitzt, so dass sich die hohe Temperatur, welche durch die intensivere Verbrennung hervorgebracht wird, auf einen kleinen Querschnitt concentrirt. Nach ihrer chemischen Wirkung unterscheidet man in der Löthrohrflamme zwei Theile: die innere Flammenzone bei *a* (Fig. 112) als die reducirende, indem hier durch die theilweise unverbrannten Gase den eingeführten Metalloxyden der Sauerstoff entzogen wird, und die äussere bei *b* als die oxydirende. In letzterem Theile werden die eingeführten Metalle durch den auf eine hohe Temperatur erhitzten, von der Seite her eintretenden, freien Sauerstoff leicht oxydirt.

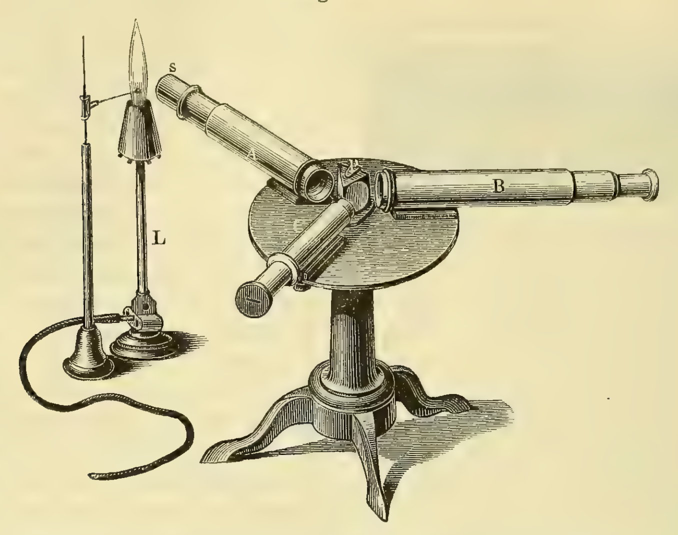
Die Färbung der Flamme ist eine verschiedene je nach der Natur der brennenden Gase und vor Allem je nach der Natur des Lichtes, welches die in der Flamme vorhandenen gasförmigen und festen Verbrennungsproducte in glühendem Zustande ausstrahlen. Bringt man daher an einem Platindrahte eine kleine Menge eines flüchtigen Metalls oder einer flüchtigen Metallverbindung in eine nicht leuchtende Flamme, so wird dadurch eine für jenes Metall charakteristische Flammenfärbung hervorgerufen. So färben z. B. Kaliumsalze die Flamme violett, Natriumsalze gelb, Lithiumsalze roth, Baryumsalze grün etc. Durch diese Eigenschaft wird es ermöglicht, das Vorhandensein dieser Substanzen zu erkennen. Dies ist jedoch nur dann möglich, wenn es sich um die Anwesenheit nur eines solchen, die Flamme färbenden Körpers handelt; sind dagegen deren zwei oder mehrere neben einander vorhanden, so vermischen und verdecken sich die Einzelfärbungen gegenseitig. Betrachtet man jedoch in einem derartigen Falle die gefärbte Flamme durch ein Glasprisma, so lassen sich die verschiedenen Färbungen dennoch leicht erkennen, indem die Ablenkung, welche ein jeder Lichtstrahl vermöge der Brechung erleidet, für jede Farbe eine verschiedene ist. Auch das weisse Licht unserer Kerzen- und Gasflammen ist aus verschiedenfarbigen Lichtstrahlen zusammengesetzt, in die es beim Durchgang durch ein Glasprisma in Gestalt eines ununterbrochenen farbigen Bandes — Spectrum —, in dem man hauptsächlich die Farben: Roth, Orange, Gelb, Grün, Blau, Indigo, Violett unterscheiden kann, zerlegt wird. Jedes rein weisse Licht giebt ein gleiches ununterbrochenes Spectrum (s. Spectraltafel). Betrachtet man dagegen eine Flamme, die durch ein Metallsalz gefärbt ist, durch ein solches Prisma, so zeigen die in derselben erzeugten glühenden Gase und Dämpfe kein zusammenhängendes Spectrum, sondern sie liefern ein unterbrochenes, aus einer grösseren oder geringeren Zahl isolirter heller Linien bestehendes. Diese hellen, auf dunklem Grunde auftretenden Linien treten für jedes Element an einer bestimmten Stelle und in einer stets constanten Anzahl auf, da sie Lichtstrahlen von ganz bestimmter Brechbarkeit entsprechen. Jene Linien können in Folge dessen zur Erkennung der betreffenden Stoffe dienen, indem dieselben nur durch diesen und durch keinen anderen Körper in der zu beobachtenden Weise erzeugt werden. So liefert z. B. die Natriumflamme stets nur eine gelbe Linie an einer ganz bestimmten Stelle (siehe Nr. 5 der Spectraltafel); die Kaliumflamme (Nr. 4) deren zwei, wovon die eine an der Grenze von Indigo und Violett, die andere im äussersten Roth liegt; die Baryumflamme (Nr. 9) eine grössere Anzahl heller Linien in Grün etc.

Fig. 112.



Zur Beobachtung dieser Flammenspectra dient das Spectroskop (Fig. 113). Die Einrichtung eines derartigen Apparates ist folgende: In der Mitte des

Fig. 113.



Apparates befindet sich ein grosses Flintglasprisma *P*, welches auf einem eisernen Gestelle befestigt ist. Das Rohr *A*, welches sich an demselben Stative befindet, ist auf der Seite, die der Lichtquelle zugekehrt ist, durch eine mit einem Spalte versehene Platte geschlossen. Das andere Ende desselben trägt eine Linse, in deren Brennpunkte sich der Spalt befindet. Bringt man in die Flamme, welche sich hinter der, ihrer Weite nach verstellbaren Spaltöffnung befindet, mittelst eines Platindrahtes eine kleine Menge des zu untersuchenden Körpers, so treten die Strahlen der betreffenden Flamme durch den Spalt in das Rohr *A* ein, werden durch die darin befindliche Linse concentrirt und fallen als Strahlenbündel auf das Prisma *P*, welches dieselben zerlegt und das so entstandene Spectrum durch Brechung in das Beobachtungsfernrohr *B* hineingelangen lässt, in dem es dann dem Auge in vergrösserter Gestalt sichtbar wird. Das Rohr *C* enthält an dem äusseren Ende eine photographische Abbildung einer Millimeterscala, welche von zwei Stanniolplatten so weit bedeckt wird, dass nur ein schmaler, die Theilstriche und die zugehörigen Zahlen tragender Streifen frei bleibt, der durch eine davor befindliche Leuchtflamme beleuchtet wird. Diese Scala befindet sich im Brennpunkte einer, am anderen Ende desselben Rohres befindlichen Linse. Die Stellung dieses Rohres ist eine derartige gegen die Vorderfläche des Flintglasprismas, dass das Bild dieser Scala durch totale Reflexion in das Beobachtungsfernrohr *B* gelangt und in Folge dessen hier gleichzeitig mit dem Bilde des Spectrums an derselben Stelle gesehen wird. Die Stellung der Spectrallinien kann somit unmittelbar auf der Scala abgelesen werden.

Da jedes Element seine besonderen Spectrallinien besitzt, die mit keiner eines anderen Elementes zusammenfallen, so ist es mittelst dieser Methode der Analyse — Spectralanalyse — auch möglich, zwei oder

mehrere Elemente neben einander zu erkennen, also auch Gemenge von Verbindungen auf ihre Bestandtheile zu prüfen. Reicht die Temperatur eines Bunsen'schen Brenners zur Ueberführung des zu untersuchenden Körpers in Dampfform nicht aus, wie z. B. bei vielen Metallen, so lässt man elektrische Funken zwischen zwei Polspitzen, die aus dem betreffenden Körper bestehen, überspringen und bewirkt so eine theilweise Verflüchtigung desselben. So hat man z. B. die Spectra des Goldes, des Silbers, des Platins, des Eisens etc. untersucht. In ähnlicher Weise hat man auch die Spectra gasförmiger Körper erzeugt, indem man sie in verdünntem Zustande in Glasröhren, sogenannte Geissler'sche Röhren, einschloss und durch dieselben elektrische Funken schlagen liess. Hierdurch werden die betreffenden Gase leuchtend und können dieselben alsdann durch den Spalt des Spectroskops betrachtet werden.

Durch die Methode der Spectralanalyse, welche seit dem Jahre 1859 durch die epochemachenden Untersuchungen von Bunsen und Kirchhoff in die Wissenschaft eingeführt ist, ist es ermöglicht, die geringsten Spuren einer Reihe von Stoffen mit Leichtigkeit und Sicherheit zu erkennen. Die Entdeckung der Elemente Cäsium, Rubidium, Indium und Thallium ist lediglich diesem Umstande zu verdanken. Diese Reactionen sind so empfindlich, dass sich durch dieselben noch $^1/_{3000000}$ eines Milligrammes eines Natriumsalzes und $^1/_{9000000}$ eines Milligrammes einer Lithionverbindung mit Sicherheit erkennen lässt. Ja es ist sogar durch die Methode der Spectralanalyse möglich geworden, Aufschlüsse über die chemische Natur der Sonne, der Fixsterne, der Kometen, der sogenannten Nebelflecken etc. in überraschender Weise zu erhalten.

Silicium, Si.

Atomgewicht 28, vierwerthig.

Geschichtliches. Das amorphe Silicium ist im Jahre 1823 zuerst von Berzelius dargestellt worden; das krystallisirte lehrte erst Sainte-Claire Deville im Jahre 1854 bereiten. Die Eigenschaften desselben wurden von ihm und Wöhler näher untersucht.

Vorkommen. Das Silicium ist nächst dem Sauerstoffe das in grösster Menge auf der Erde vorkommende Element. Dasselbe findet sich jedoch nicht im freien Zustande, sondern stets nur gebunden in der Natur vor. In Verbindung mit Sauerstoff bildet das Silicium das Kieselsäureanhydrid — Quarz, Bergkrystall, Feuerstein, Sand etc. —, welches in Verbindung mit Metalloxyden eine Reihe von Salzen liefert, die man als Silicate bezeichnet, und die als solche einen Hauptbestandtheil der meisten Gesteinsmassen und der Ackererde ausmachen.

Das Silicium kann in zwei allotropen Modificationen erhalten werden: als amorphes und als krystallisirtes Silicium.

Darstellung. In amorphem Zustande wird das Silicium erhalten durch Erhitzen eines Gemenges von Kieselfluorkalium mit Kalium und Auskochen der erkalteten Masse mit Wasser oder verdünnter Salzsäure:

$$\underset{\text{Kieselfluorkalium}}{K^2SiF^6} + \underset{\text{Kalium}}{4K} = \underset{\text{Fluorkalium}}{6KF} + \underset{\text{Silicium}}{Si}$$

In krystallisirtem Zustande lässt sich dasselbe gewinnen, wenn man Aluminium mit der 20- bis 40 fachen Menge von Kieselfluorkalium schmilzt oder wenn man Kieselfluornatrium mit Natrium und Zink in einem hessischen Tiegel zum Schmelzen erhitzt. In beiden Fällen wird schliesslich der erkaltete Regulus mit Salzsäure behandelt, wodurch die Beimengungen gelöst werden, das krystallisirte Silicium aber ungelöst bleibt.

Eigenschaften. Das amorphe Silicium ist ein dunkelbraunes, stark abfärbendes Pulver, welches an der Luft erhitzt, theilweise zu Kieselsäureanhydrid verbrennt. Bei Luftabschluss geglüht, wird dasselbe dichter und verliert dadurch seine Entzündlichkeit. Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure greifen das amorphe Silicium nicht an, dagegen wird es von Flusssäure und von ätzenden Alkalien gelöst.

Das krystallisirte Silicium bildet schwarze, glänzende Octaëder oder sechsseitige, graphitartige Blättchen vom specif. Gew. 2,49. Dasselbe ist sehr spröde und von beträchtlicher Härte. An der Luft oder im Sauerstoffe geglüht, erleidet das krystallisirte Silicium keine Veränderung. Von Säuren wird es nur durch ein Gemisch aus Flusssäure und Salpetersäure angegriffen; heisse concentrirte Kali- oder Natronlauge löst es dagegen unter Wasserstoffentwickelung auf. Im Chlorstrome erhitzt, verbrennt es zu Chlorsilicium.

Verbindungen des Siliciums.

Siliciumwasserstoff: SiH^4. Farbloses, in reinem Zustande nicht selbstentzündliches Gas. Mit Wasserstoff verdünnt oder gelinde erwärmt, verbrennt der Siliciumwasserstoff zu Kieselsäureanhydrid und Wasser. Mit Wasserstoff gemengt, wird das Gas durch Uebergiessen von Siliciummagnesium mit Salzsäure erhalten.

Chlorsilicium: $SiCl^4$; — farblose, bei 59^0 siedende Flüssigkeit vom specif. Gew. 1,52. — Bromsilicium: $SiBr^4$; — farblose, bei 154^0 siedende, bei —13^0 erstarrende Flüssigkeit vom specif. Gew. 2,81. — Jodsilicium: SiJ^4; — farblose Octaëder, welche bei 120^0 schmelzen und bei 290^0 sieden, — werden gebildet durch Erhitzen von Silicium in dem Dampfe der betreffenden Haloide. Die ersteren beiden Verbindungen lassen sich auch darstellen durch Glühen eines innigen Gemisches aus fein vertheilter Kieselsäure und Kohle im Chlor- resp. Bromstrome.

Von Verbindungen des Siliciums mit Chlor, Brom und Jod sind ferner dargestellt: $SiCl^3Br$: Siliciumchlorobromid; $SiBr^3J$: Siliciumbromojodid; Si^2Cl^6: Siliciumhexachlorid; Si^2Br^6: Siliciumhexabromid; Si^2J^6: Siliciumhexajodid; $SiHCl^3$: Siliciumchloroform; $SiHBr^3$: Siliciumbromoform; $SiHJ^3$: Siliciumjodoform; Si^2OCl^6: Siliciumoxychlorid.

Fluorsilicium: SiF^4. Diese Verbindung wird erhalten durch Erhitzen eines Gemenges aus gleichen Theilen Sand (Kieselsäureanhydrid) und Flussspath mit überschüssiger concentrirter Schwefelsäure:

$2CaF^2$	+	SiO^2	+	$2H^2SO^4$	=	SiF^4	+	$2CaSO^4$	+	$2H^2O$
Fluor-calcium		Kieselsäure-anhydrid		Schwefel-säure		Fluor-silicium		Schwefelsaures Calcium		Wasser

Farbloses, an der Luft rauchendes, stechend riechendes Gas, welches bei hohem Drucke und niederer Temperatur zu einer Flüssigkeit condensirt werden kann.

Kieselfluorwasserstoffsäure oder Silicofluorwasserstoff: $H^2SiF^6 = SiF^4 + 2HF$. *Acidum silicofluoratum, acidum hydrosilicofluoratum.*

Leitet man Fluorsilicium in Wasser, so scheidet sich gallertartige Kieselsäure ab und Kieselfluorwasserstoff geht in Lösung:

$3SiF^4$	+	$3H^2O$	=	$2H^2SiF^6$	+	H^2SiO^3
Fluorsilicium		Wasser		Kieselfluor-wasserstoff		Kieselsäure

Um bei der Darstellung dieser Säure das Verstopfen des Gasleitungsrohres zu verhüten, lässt man dasselbe unter etwas Quecksilber ausmünden. Die nach dem Abfiltriren der ausgeschiedenen Kieselsäure erhaltene Lösung von Kieselfluorwasserstoff lässt sich durch Verdunsten nur bis zu einer bestimmten Concentration bringen. Ist diese erreicht, so zerfällt der Kieselfluorwasserstoff in Fluorsilicium und Fluorwasserstoff. Die Kieselfluorwasserstoffsäure ist eine zweibasische Säure, deren Salze Silicofluoride genannt werden. Mit Chlorbaryum liefert sie ein in Wasser sehr schwer lösliches Kieselfluorbaryum: $BaSiF^6$, mit Kalisalzen schwer lösliches Kieselfluorkalium: K^2SiF^6. Die Kieselfluorwasserstoffsäure findet in Folge dessen bisweilen Anwendung zum qualitativen und quantitativen Nachweise dieser Verbindungen.

Kieselsäureanhydrid, Siliciumdioxyd: SiO^2.

(Kieselerde.)

Wie bereits erwähnt, findet sich das Kieselsäureanhydrid im Mineralreiche in ausserordentlicher Verbreitung. Dasselbe gilt auch vom Pflanzenreiche, indem die Asche wohl von allen Pflanzen grössere oder geringere Mengen von Kieselsäureanhydrid oder von kieselsauren Salzen enthält. Besonders reich daran sind die Halme der Gräser, das Bambusrohr, das spanische Rohr, die Schachtelhalme etc. In dem Thierreiche kommt die Kieselerde in dem Panzer verschiedener Infusorienarten vor. Die bei Berlin und in der Lüneburger Haide in grossen Mengen sich findende Infusorienerde oder der Kieselguhr ist nur als der Rückstand der Verwesung dieser Thiere zu betrachten. Auch in den Federn der Vögel, den Schuppen der Schmetterlinge, sowie in den Haaren der Menschen und Thiere findet sich Kieselerde in beträchtlicher Menge.

Das Kieselsäureanhydrid findet sich in der Natur in drei allotropen Modificationen: 1) in der Form des Quarzes, 2) in der des Tridymits, beide krystallisirt, 3) im amorphen Zustande.

Die Hauptform, in der das Kieselsäureanhydrid vorkommt, ist die des Quarzes, dessen reinste Art als Bergkrystall in durchsichtigen, gewöhnlich farblosen Krystallen des hexagonalen Systems — sechsseitige Säulen mit sechsseitiger Pyramide zugespitzt — sich findet. Derselbe hat ein specif. Gew. von 2,6, besitzt eine bedeutende Härte und ist nur im Knallgasgebläse schmelzbar. Geglüht vermindert sich das specifische Gewicht des Quarzes auf 2,3, indem derselbe in die Form des Tridymits übergeht. Von Lösungsmitteln

wird der Quarz nur von Flusssäure und auch von dieser nur ziemlich langsam angegriffen. Heisse Kalilauge zeigt auf das Pulver des Quarzes nur eine geringe Einwirkung. Durch kleine Beimengungen ist der Bergkrystall bisweilen gefärbt und führt dann verschiedene Namen: gelb Citrin; braun Rauchtopas; schwarz Morion. Der violett gefärbte Quarz führt den Namen Amethyst; andere Arten bezeichnet man nach ihrer Farbe als Rosenquarz, Milchquarz, Siderit (blau), Prasem (grün), Aventurin (gelb, roth, braun) etc. Im körnig krystallinischen Zustande tritt der Quarz auf als gemeiner Quarz, welcher einen wesentlichen Bestandtheil vieler Gesteine, namentlich des Granits, Syenits und Gneises, ferner mehr oder minder verunreinigt, des Quarzsandes, Sandsteines, Gerölles etc. ausmacht.

Als Tridymit findet sich das Kieselsäureanhydrid in hexagonalen Tafeln, welche jedoch fast stets als Zwillinge und noch häufiger als Drillinge ausgebildet sind; daher die Bezeichnung Tridymit. Das specifische Gewicht dieser Form des Kieselsäureanhydrids beträgt nur 2,3. Die Härte desselben ist die gleiche, wie die des Quarzes. In Flusssäure, sowie in einer kochend gesättigten Lösung von kohlensaurem Natrium löst sich der Tridymit, in letzterer zum Unterschiede von dem Quarze, vollständig auf.

Das amorphe Kieselsäureanhydrid bildet, wenn es durch Glühen der gereinigten, gallertartigen Kieselsäure bereitet ist (s. Abscheidung der Kieselsäure), ein weisses, fein vertheiltes amorphes Pulver vom specif. Gew. 2,2. Durch starkes Glühen wird es in Tridymit vom specif. Gew. 2,3 verwandelt. In Flusssäure, sowie in den Lösungen von Aetzalkalien und kohlensauren Alkalien ist das amorphe Kieselsäureanhydrid, wenn es nicht zu stark geglüht ist, beim Kochen vollständig löslich.

Kieselsäuren.

(Wasserhaltige Kieselerde.)

Wasserhaltige Kieselerde findet sich in der Natur als ein Bestandtheil fast aller Mineralquellen, besonders der heissen Quellen vulcanischer Gegenden. Ebenso sind eine Reihe von Mineralien, welche im Wesentlichen aus Kieselerde bestehen und beim Glühen Wasser in wechselnden Mengen abgeben, als wasserhaltige Kieselerde (Polykieselsäuren) zu betrachten. So z. B.: der Hyalith, der Opal, der Hydrophan, der Jaspis, der Feuerstein, der Achat, der Calcedon, der Kieselsinter etc. Einzelne dieser Mineralien, wie der Calcedon und der Achat, enthalten jedoch neben wasserhaltiger, amorpher Kieselsäure noch krystallinisches Kieselsäureanhydrid (Quarz, Tridymit).

Orthokieselsäure: $Si(OH)^4$. Diese Säure ist in reinem Zustande nicht bekannt. Giesst man in überschüssige verdünnte Salzsäure eine ebenfalls verdünnte Lösung von kieselsaurem Natrium (Wasserglas), so entsteht kein Niederschlag. Bringt man alsdann die klare Flüssigkeit in einen Dialysator und lässt denselben unter Erneuerung des äusseren Wassers so lange in Thätigkeit, bis in letzterem keine Chlorverbindungen mehr nachweisbar sind, so bleibt in dem Dialysator eine wässrige Lösung von reiner Kieselsäure zurück, welche wahrscheinlich der normalen oder Orthokieselsäure: $H^4SiO^4 = Si(OH)^4$ entspricht. Diese Lösung lässt sich durch Eindampfen concentriren, erstarrt aber schliesslich zu einer Gallerte. Letzteres findet in der verdünnten Lösung auf Zusatz von Salzlösungen oder durch Einleiten von Kohlensäureanhydrid

statt. Von Salzen der Orthokieselsäure — *Orthosilicate* — sind bekannt: der Olivin: Mg^2SiO^4, der Zirkon: $ZrSiO^4$ und andere mehr.

Metakieselsäure: $H^2SiO^3 = H^4SiO^4 - H^2O$. Versetzt man die Lösung eines kieselsauren Alkalis unter Umrühren mit Salzsäure, so scheidet sich die Kieselsäure als eine Gallerte ab, welche nach dem Auswaschen und Trocknen an der Luft die Zusammensetzung H^2SiO^3 hat. Auch der Gallerte, welche aus der mittelst Dialyse bereiteten, löslichen Kieselsäure durch längeres Kochen oder durch Zusatz von Salzen abgeschieden wird, scheint dieselbe Formel zuzukommen. Die Salze der Metakieselsäure werden als *Metasilicate* bezeichnet; zu ihnen gehört z. B. der Wollastonit: $CaSiO^3$, der Enstatit: $MgSiO^3$, die Pyroxene: $\overset{II}{R}SiO^3$, wo $\overset{II}{R}$ durch Calcium, Magnesium und Eisen ersetzt ist.

Geglüht liefert die Ortho- und Metakieselsäure Kieselsäureanhydrid.

Polykieselsäuren: $xH^4SiO^4 - yH^2O$. Bei den Untersuchungen der in der Natur in ausserordentlicher Verbreitung und Mannigfaltigkeit vorkommenden kieselsauren Salze — *natürliche Silicate* — hat sich herausgestellt, dass nur ein verschwindend kleiner Theil derselben sich von der Ortho- und Metakieselsäure ableitet, die Mehrzahl dagegen in naher Beziehung steht zu einer Reihe von anhydrischen Säuren, welche aus zwei oder mehreren Molecülen Orthokieselsäure durch Austritt von Wasser entstanden sind. Diese Kieselsäuren, denen man die allgemeine Formel $xH^4SiO^4 - yH^2O$, wo x und y sehr verschiedene Zahlen sein können, zuertheilen kann und welche man nur in ihren Salzen, nicht aber im reinen, freien Zustande kennt, bezeichnet man als *Polykieselsäuren*, deren Salze als *Polysilicate*. Solche Säuren sind z. B.:

$$\left.\begin{array}{l} H^6Si^2O^7 \\ H^4Si^2O^6 \\ H^2Si^2O^5 \end{array}\right\}\text{Dikieselsäuren}\quad \begin{array}{l} = 2H^4SiO^4 - H^2O \\ = 2H^4SiO^4 - 2H^2O \\ = 2H^4SiO^4 - 3H^2O \end{array}$$

$$\left.\begin{array}{l} H^8Si^3O^{10} \\ H^4Si^3O^8 \\ H^2Si^3O^7 \end{array}\right\}\text{Trikieselsäuren}\quad \begin{array}{l} = 3H^4SiO^4 - 2H^2O \\ = 3H^4SiO^4 - 4H^2O \\ = 3H^4SiO^4 - 5H^2O \end{array}$$

etc.

Je nach der Anzahl der in dem Molecüle jener anhydrischen Kieselsäuren befindlichen Siliciumatome bezeichnet man dieselben als *Di-, Tri-, Tetrakieselsäuren* und die davon abgeleiteten Salze als *Di-, Tri-, Tetrasilicate*.

In allen diesen Verbindungen sind die Siliciumatome nicht direct an einander gebunden, sondern durch Sauerstoffatome zusammengehalten. Z. B. Dikieselsäuren:

$$\begin{array}{ccc}
\begin{array}{l} HO\diagdown\quad\diagup OH \\ \quad\;\; >Si< \\ HO\diagup\quad\diagdown \\ HO\diagdown\quad\diagup O \\ \quad\;\; >Si< \\ HO\diagup\quad\diagdown OH \end{array} &
\begin{array}{l} HO\diagdown\quad\diagup OH \\ \quad\;\; >Si< \\ \quad\diagup\quad\diagdown \\ O\quad\quad\;\; O \\ \quad\diagdown\; Si< \\ HO\diagup\quad\diagdown OH \end{array} &
\begin{array}{l} \quad\quad\quad\diagup OH \\ O=Si< \\ \quad\quad\quad\diagdown \\ \quad\quad\quad\;\; O \\ O=Si< \\ \quad\quad\quad\diagdown OH \end{array} \\
H^6Si^2O^7 & H^4Si^2O^6 & H^2Si^2O^5
\end{array}$$

Die meisten der natürlichen Silicate sind als Salze dieser Polykieselsäuren aufzufassen, indem die in denselben vorhandenen Wasserstoffatome durch Metall ersetzt sind.

Erkennung. Die Kieselsäure wird leicht erkannt durch ihre Unlöslichkeit in der Phosphorsalzperle. Zu diesem Behufe bringt man eine kleine Menge

der zu prüfenden Substanz am Platindrahte in eine Phosphorsalzperle und erhitzt dieselbe vor dem Löthrohre. Löst sich die ganze Masse in der glühenden Perle klar auf, so ist keine Kieselsäure vorhanden, wogegen bei Anwesenheit derselben die Perle ungelöste, in der glühenden Masse rotirende Theilchen — Kieselsäureskelett — enthält. Auf diese Weise wird Kieselerde gefunden, gleichgültig ob sie im freien oder im gebundenen Zustande vorhanden ist. Ist in der zu prüfenden Substanz jedoch Fluor vorhanden, so kann die Kieselsäure erst dann gefunden werden, wenn sie zuvor von dem Fluor getrennt worden ist. Dies geschieht, indem man die betreffende Substanz mit der vierfachen Menge wasserfreien kohlensauren Natriums in einem Platintiegel schmilzt, die geschmolzene Masse mit heissem Wasser aufweicht und sie zur Abscheidung der Kieselsäure mit etwas kohlensaurem Ammoniak digerirt. Der Niederschlag (*A*) enthält die Kieselsäure, das Filtrat (*B*) dagegen das Fluor als Fluornatrium. Ersteren (*A*) dampft man, nachdem er mit Wasser genügend ausgewaschen worden ist, zur weiteren Ermittelung der darin vorhandenen Kieselsäure mit Salzsäure im Wasserbade zur vollständigen Trockne ein, lässt den Rückstand mit concentrirter Salzsäure durchfeuchtet einige Zeit ($^1/_4$ Stunde) stehen — um basische Verbindungen des Eisens, Aluminiums etc., welche durch das Eindampfen vielleicht erzeugt sind, wieder löslich zu machen — und zieht endlich mit Wasser aus. Bleibt alsdann ein weisses Pulver ungelöst, welches das oben angegebene Verhalten in der Phosphorsalzperle zeigt, so ist die Anwesenheit der Kieselsäure dargethan.

Da man das Fluor neben Kieselsäure ebenfalls nicht in der früher beschriebenen Weise (s. S. 209) entdecken kann, da es bei der Behandlung mit Schwefelsäure mit dem Silicium gasförmiges Fluorsilicium liefert, so benutzt man in diesem Falle das obige Filtrat *B*, indem man dasselbe entweder zur Trockne verdampft und den Rückstand alsdann, wie früher angegeben, auf Fluor prüft oder indem man dasselbe nahezu mit Essigsäure neutralisirt und mit Chlorcalcium versetzt. Der hierdurch entstehende, das Fluor als Fluorcalcium enthaltende Niederschlag ist alsdann nach dem Abfiltriren und Auswaschen auf Fluor zu prüfen.

Analyse kieselsaurer Verbindungen; Aufschliessen von Silicaten.

Die Trennung der Kieselsäure von den betreffenden Basen, mit denen sie zu künstlichen oder natürlichen Silicaten vereinigt ist, kann je nach der Natur und der Menge derselben in verschiedener Weise geschehen. Bei allen Silicaten ist es jedoch behufs einer vollständigen Zerlegung — Aufschliessung — erforderlich, dass sie auf das Feinste pulverisirt oder besser zuvor gebeutelt oder geschlemmt worden sind.

a. Ein Theil der wasserhaltigen Silicate — Zeolithe —, sowie die meisten Schlacken und alle in Wasser löslichen kieselsauren Salze lassen sich schon durch Säuren vollständig zerlegen. Zu diesem Behufe erwärmt man das fein gepulverte Silicat mit concentrirter Salzsäure so lange im Wasserbade, bis eine vollständige Zerlegung eingetreten, die erdige Beschaffenheit also verschwunden und nur gallertartige Kieselsäure vorhanden ist:

$MgSiO^3$	+	$2HCl$	=	$MgCl^2$	+	H^2SiO^3
Kieselsaures Magnesium		Chlorwasserstoff		Chlormagnesium		Kieselsäure

Man dampft dann zur Ueberführung der theilweise löslichen gallertartigen Kieselsäure in unlösliche amorphe Kieselsäure im Wasserbade unter Umrühren

zur staubigen Trockne ein, befeuchtet den Rückstand gleichmässig mit concentrirter Salzsäure — um basische Verbindungen wieder zu lösen —, lässt $\frac{1}{4}$ Stunde stehen und nimmt dann die Masse mit warmem Wasser auf. Die Kieselsäure bleibt als weisses Pulver ungelöst, kann also abfiltrirt, ausgewaschen und nach dem Trocknen und Glühen im Gebläse, als SiO^2 gewogen werden. Die betreffenden Basen befinden sich als Chloride in Lösung und können aus dem Filtrate weiter qualitativ oder quantitativ bestimmt werden.

Bei bleihaltigen Silicaten ist die Anwendung der Salpetersäure an Stelle der Salzsäure vorzuziehen.

b. Die durch Säuren nur unvollkommen oder gar nicht aufschliessbaren Silicate werden gewöhnlich durch Schmelzen mit kohlensaurem Natrium zerlegt. Zu diesem Behufe mischt man dieselben im fein vertheilten Zustande in einem Platintiegel vermittelst eines dünnen abgerundeten Glasstabes mit dem vierfachen Gewichte wasserfreien kohlensauren Natriums oder besser mit je 2 Thln. kohlensauren Natriums und kohlensauren Kaliums, erhitzt dann die Masse im bedeckten Tiegel, indem man die Temperatur allmälig steigert, bis zum ruhigen Schmelzen und erhält dieselbe 10 bis 15 Minuten darin:

$$\underset{\text{Silicate}}{\overset{\text{II}}{M}SiO^3} + \underset{\substack{\text{kohlensaures}\\\text{Natrium}}}{Na^2CO^3} = \underset{\substack{\text{kieselsaures}\\\text{Natrium}}}{Na^2SiO^3} + \underset{\substack{\text{kohlensaures}\\\text{Metall}}}{\overset{\text{II}}{M}CO^3}$$

Die erkaltete Schmelze bringt man alsdann mit dem Tiegel in ein geräumiges Becherglas, übergiesst dieselbe mit heissem Wasser, digerirt so lange, bis Alles gleichmässig aufgeweicht ist und fügt dann erst vorsichtig — mit aufgelegtem Uhrglase — Salzsäure bis zur stark sauren Reaction hinzu. Die so erhaltene Flüssigkeit, in der kein unzersetztes Gesteinpulver mehr zu bemerken sein darf, ist alsdann, wie oben erörtert, einzudampfen und die Kieselsäure daraus abzuscheiden.

c. Enthält das zu untersuchende Silicat Alkalien, so schliesst man behufs deren Auffindung eine besondere Probe durch Glühen mit kohlensaurem Baryum oder kohlensaurem Calcium auf, oder man bedient sich zur Aufschliessung der Flusssäure oder des Fluorammoniums. Soll hierzu kohlensaures Baryum oder Calcium benutzt werden, so mischt man die betreffende Substanz innig mit dem 6 fachen Gewichte davon und erhitzt das Gemenge im Platintiegel eine halbe Stunde lang mittelst des Gebläses oder mittelst eines Hempel'schen Glühofens[1]), digerirt alsdann die zusammengesinterte, möglichst mit einem Glasstabe zerkleinerte Masse mit einer Lösung von kohlensaurem Ammonium und freiem Ammoniak, verdampft die Mischung im Wasserbade zur Trockne und wiederholt die Digestion mit denselben Reagentien und das Eindampfen noch einige Male. Zieht man schliesslich die Masse mit Wasser aus, so gehen nur die Alkalien als kohlensaure Salze in Lösung und können dieselben im Filtrate weiter bestimmt werden.

Soll die Bestimmung der Alkalien jedoch eine quantitative sein, so ist es besser, das Silicat mit Flusssäure oder Fluorammonium aufzuschliessen, da der Baryt immer etwas Alkali zurückhält.

d. Zur Zerlegung mit Flusssäure übergiesst man das Silicat in einer Platinschale mit einem Gemische gleicher Volume concentrirter Schwefelsäure

---

[1]) Der Glühofen von Dr. Hempel, welcher durch Mechaniker A. Schober in Berlin zu einem Preise von 3 M. zu beziehen ist, eignet sich vortrefflich zur Aufschliessung von Silicaten.

und Wasser, fügt reine concentrirte Flusssäure zu und erwärmt unter Umrühren mit einem Platinspatel im Wasserbade. Sollte nach einiger Zeit noch keine vollständige Lösung erzielt sein, so lässt man erkalten und fügt von Neuem Flusssäure zu, bis sich Alles löst. Hierauf erhitzt man stärker, um die Schwefelsäure möglichst vollständig zu verjagen. Die auf diese Weise von Kieselsäure befreiten Basen sind alsdann weiter zu trennen. Die Silicate werden zunächst durch die Flusssäure in Salze der Kieselfluorwasserstoffsäure übergeführt und diese alsdann durch die Schwefelsäure unter Verflüchtigung von Fluorsilicium weiter zerlegt:

$$\overset{II}{M}SiO^3 + 6HF = \overset{II}{M}SiF^6 + 3H^2O,$$
$$\overset{II}{M}SiF^6 + H^2SO^4 = \overset{II}{M}SO^4 + SiF^4 + 2HF$$

e. Bequemer als mit Flusssäure ist das Aufschliessen mit Fluorammonium, welches im Handel in vollständiger Reinheit — Prüfung auf seine Flüchtigkeit — und in beliebiger Menge zu haben ist. Man mengt zu diesem Behufe in einer Platinschale das feine Silicatpulver mit der 8 fachen Menge Fluorammonium, fügt einige Tropfen Wasser zu, um die Mischung in einen gleichmässigen Brei zu verwandeln und erwärmt im Wasserbade. Ist die Masse wieder trocken geworden, so wird sie vorsichtig auf directer Flamme bis zur dunklen Rothgluth erhitzt und darin so lange erhalten, bis keine Dämpfe mehr entweichen. Die als Fluorverbindungen zurückbleibenden Metalle sind alsdann durch concentrirte Schwefelsäure zu zerlegen und letztere schliesslich möglichst durch Abdampfen auf directer Flamme wieder zu verjagen:

$$\overset{II}{M}SiO^3 + 6NH^4F = \overset{II}{M}F^2 + SiF^4 + 6NH^3 + 3H^2O$$

Silicat, Fluorammonium, Fluormetall, Fluorsilicium, Ammoniak, Wasser

---

Schwefelsilicium: SiS^2. Weisse, asbestartige, leicht durch Wasser in Schwefelwasserstoff und Kieselsäure zerfallende Nadeln, welche durch Erhitzen von amorphem Silicium im Schwefeldampfe erhalten werden.

Gruppe des Zinns.

Diese Gruppe wird von vier vierwerthigen Elementen, welche dem Kohlenstoff und besonders dem Silicium in ihrem chemischen Verhalten ähnlich sind, gebildet, nämlich dem Zinn: Sn, dem Titan: Ti, dem Zirkonium: Zr und dem Thorium: Th. Das Zinn liefert auch einige Verbindungen — Oxydulverbindungen —, in denen es nur zweiwerthig auftritt.

Zinn, Sn.

Atomgewicht 118, vierwerthig.

Geschichtliches. Das Zinn, *Stannum*, soll bereits den ältesten Völkern bekannt gewesen sein, da schon die Phönizier dasselbe aus England holten; es dürfte das Metall jedoch häufig wohl mit dem Blei verwechselt worden sein.

Vorkommen. Das Zinn findet sich in der Natur nur in spärlicher Verbreitung und zwar nie in gediegenem Zustande, sondern meist gebunden an Sauerstoff. In letzterer Gestalt kommt das Zinn als Zinnstein: $Sn O^2$, vor — Cornwallis (England), Banca, Malacca, Biliton (Ostindien), Peru, Australien, Altenberg (Erzgebirge) —, seltener findet es sich in Verbindung mit Schwefel als Zinnkies: $Sn S^2$.

Gewinnung. Die Gewinnung des Zinns aus dem Stromzinn oder Seifenzinn, einem sehr reinen Zinnsteine, geschieht durch einfache Reduction desselben mit Kohle und Zuschlag in einem Schachtofen. Die rohen oxydischen Zinnerze dagegen, welche meistens sehr viel Gangart beigemengt enthalten, werden zunächst durch Pochen zerkleinert, dann durch Schlämmen auf sogenannten Stossheerden von leichteren Gesteinen befreit und schliesslich geröstet, um beigemengte Schwefel- und Arsenverbindungen zu entfernen. Nachdem die Erze dann nochmals geschlämmt worden sind, werden sie schichtenweise mit Kohle und Zuschlag — Schlacken und anderem leicht schmelzbarem Materiale — in Schachtöfen gebracht und hier bei möglichst niederer Temperatur, um das Eisen als Oxyd in die Schlacke überzuführen, reducirt. Das so gewonnene Zinn wird schliesslich durch Ausschmelzen bei möglichst niederer Temperatur — Aussaigern — von dem in kleiner Menge beigemengten Eisen, Kupfer, Arsen, Antimon befreit.

Völlig reines Zinn ist nur aus Zinnoxyd oder aus Metazinnsäure durch Reduction mit Kohle in mit Kohle ausgefütterten Tiegeln zu erhalten.

Das reinste Zinn des Handels ist das ostindische Zinn, (Banca-, Malacca-, Bilitonzinn), welches nur Spuren von Verunreinigungen enthält. Diesem reiht sich dann das englische Kornzinn (grain-tin) mit $^1/_{10}$ Proc. fremden Beimengungen an. Weniger rein ist das böhmische und sächsische Zinn.

Eigenschaften. Das Zinn ist ein silberweisses, stark glänzendes, weiches, dehnbares Metall, welches sich zu dünnen Blättern — Zinnfolie, Stanniol — walzen und ausschlagen lässt. Es schmilzt bei 228^0 und hat ein specif. Gew. von 7,29 (Wasser = 1). Bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt das Zinn sich an der Luft nicht, oberflächlich dagegen beim Schmelzen, vollständig bei Weissgluth. Bei letzterer Temperatur verbrennt es mit blendend weissem Lichte zu Zinnoxyd: $Sn O^2$ (Zinnasche). Bei 200^0 ist das Zinn so spröde, dass es gepulvert werden kann. Geschmolzen und erkaltet, erstarrt das Zinn in Krystallen des quadratischen Systems; dieselben werden sichtbar, wenn man die Oberfläche mit Salzsäure anätzt — *Moiré métallique.* Auch das Geräusch, welches man beim Biegen einer Zinnstange wahrnimmt — Zinngeschrei — ist nur auf die innere krystallinische Beschaffenheit desselben zurückzuführen.

Heisse Salzsäure löst das Zinn unter Wasserstoffentwickelung als Zinnchlorür: $Sn Cl^2$, starkes überschüssiges Königswasser als Zinnchlorid: $Sn Cl^4$, auf. Concentrirte Salpetersäure oxydirt das Metall zu Metazinnsäure, ohne es zu lösen. Kalte verdünnte Salpetersäure dagegen löst das Zinn ohne Gasentwickelung als salpetersaures Zinnoxydul unter gleichzeitiger Bildung von salpetersaurem Ammonium. Von concentrirter

Schwefelsäure wird das Zinn unter Entwickelung von Schwefligsäureanhydrid als schwefelsaures Zinnoxydul: $SnSO^4$, gelöst. Auch concentrirte Kalilauge wirkt beim Erwärmen unter Wasserstoffentwickelung und Bildung von zinnsaurem Kalium lösend auf das Metall ein.

Erkennung. Behufs näherer Charakterisirung führt man das Zinn am geeignetsten in Zinnchlorür: $SnCl^2$, über, indem man das Metall in erwärmter Salzsäure löst. Verbindungen des Zinns sind zunächst durch Schmelzen im Porcellantiegel mit überschüssigem Cyankalium in das Metall überzuführen.

Schwefelwasserstoff fällt aus Zinnchlorürlösung schwarzbraunes Zinnsulfür: SnS, unlöslich in farblosem Schwefelammonium, löslich in gelbem Schwefelammonium als Zinnsulfid-Schwefelammonium: $SnS^2 + (NH^4)^2S$:

$$\underset{\text{Zinnsulfür}}{SnS} + \underset{\text{Zweifach Schwefelammonium}}{(NH^4)^2S^2} = \underset{\text{Zinnsulfid-Schwefelammonium}}{SnS^2 + (NH^4)^2S}$$

Säuren fällen aus dieser Lösung gelbes Zinnsulfid: SnS^2:

$$\underset{\text{Zinnsulfid-Schwefelammonium}}{SnS^2 + (NH^4)^2S} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{2HCl} = \underset{\text{Zinnsulfid}}{SnS^2} + \underset{\text{Chlorammonium}}{2NH^4Cl} + \underset{\text{Schwefelwasserstoff}}{H^2S}$$

Kocht man eine Lösung von Zinnchlorür mit etwas Salpetersäure oder mit etwas chlorsaurem Kalium und versetzt sie dann mit Schwefelwasserstoff, so entsteht ein gelber Niederschlag von Zinnsulfid: SnS^2, welcher in farblosem Schwefelammonium als Zinnsulfid-Schwefelammonium löslich ist.

Metallisches Zink scheidet aus Zinnchlorür- oder Zinnchloridlösungen bei Gegenwart von Salzsäure graues metallisches Zinn ab, welches nach dem Auswaschen von Salzsäure wieder gelöst wird. Nimmt man diesen Versuch in einem Platinschälchen vor, so überzieht sich dasselbe nur mit einer grauen Metallschicht, während das Antimon (s. dort) unter diesen Bedingungen einen schwarzen, in Salzsäure unlöslichen Ueberzug liefert.

Aus Quecksilberchloridlösung scheidet das Zinnchlorür, indem es sich in Zinnchlorid verwandelt, weisses Quecksilberchlorür: Hg^2Cl^2 (Calomel), ab, welches durch überschüssiges Zinnchlorür in graues Metall übergeführt wird:

$$\underset{\text{Zinnchlorür}}{SnCl^2} + \underset{\text{Quecksilberchlorid}}{2HgCl^2} = \underset{\text{Zinnchlorid}}{SnCl^4} + \underset{\text{Quecksilberchlorür}}{Hg^2Cl^2}$$

$$\underset{\text{Quecksilberchlorür}}{Hg^2Cl^2} + \underset{\text{Zinnchlorür}}{SnCl^2} = \underset{\text{Zinnchlorid}}{SnCl^4} + \underset{\text{Quecksilber}}{2Hg}$$

Aus verdünnter Goldlösung scheidet Zinnchlorür einen purpurrothen bis braunrothen Niederschlag von zinnhaltigem, fein vertheiltem Gold — Cassius'scher Goldpurpur — ab. Bei sehr grosser Verdünnung tritt nur eine rothe Färbung ein.

Quantitative Bestimmung. Behufs quantitativer Bestimmung wird das Zinn als Zinnoxyd: SnO^2, zur Wägung gebracht. In letzteres wird das Zinn übergeführt, indem man es zunächst aus schwach saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff als Zinnsulfür: SnS, oder als Zinnsulfid: SnS^2, fällt. Das Zinnsulfid fällt langsamer aus als das Zinnsulfür und ist es daher, um eine vollständige Fällung zu erzielen, erforderlich, die betreffende Flüssigkeit nach dem Abscheiden des Niederschlags noch so lange lose bedeckt an der Luft stehen zu lassen, bis sie kaum noch nach Schwefelwasserstoff riecht. Das auf einem Filter gesammelte Schwefelzinn wird mit einer verdünnten Lösung von essigsaurem Ammonium und etwas freier Essigsäure ausgewaschen, um das Hindurchgehen des Niederschlags durch das Filter zu vermeiden, alsdann getrocknet und durch Rösten in Zinnoxyd übergeführt. Zu diesem Behufe schüttet man das Schwefelzinn möglichst vollständig vom Filter auf ein Stück Glanzpapier, verbrennt alsdann das Filter in der Platinspirale oder besser auf dem Tiegeldeckel, bringt die Asche davon in einen gewogenen Porcellantiegel, befeuchtet dieselbe mit Salpetersäure, dampft ein und glüht schliesslich, um auf diese Weise das etwa reducirte Zinn wieder zu oxydiren. Hierauf ist das Schwefelzinn in den wieder erkalteten Tiegel zu schütten und dieser bedeckt einige Zeit gelinde zu erhitzen, bis kein Decrepitiren des Schwefelzinns mehr stattfindet, dann nimmt man den Deckel ab und erhitzt gelinde, bis kein Geruch nach Schwefligsäureanhydrid mehr zu bemerken ist. Schliesslich wird stark geglüht. Um Spuren von gebildeter Schwefelsäure zu entfernen, empfiehlt es sich, nach beendetem Glühen mehrere Male ein Stückchen kohlensaures Ammonium in den Tiegel zu bringen, dasselbe zu verflüchtigen und dann nochmals stark zu glühen. Braunes Zinnsulfür verwandelt sich auf diese Weise ebenfalls in Zinnoxyd.

Die aus zinnsauren Salzen durch Salzsäure gefällte Zinnsäure verwandelt sich bei längerer Einwirkung von Schwefelwasserstoff ebenfalls in Zinnsulfid.

Zinnverbindungen, welche in Säuren unlöslich sind, werden durch Schmelzen im Silbertiegel mit Kaliumhydroxyd in lösliches zinnsaures Kalium verwandelt, dieses mit Wasser aufgenommen, die Lösung desselben mit Salzsäure sauer gemacht und sie alsdann mit Schwefelwasserstoff gefällt.

Lösungen von Zinnchlorid: $SnCl^4$, in Salzsäure dürfen nicht durch Eindampfen concentrirt werden, da dasselbe sich theilweise verflüchtigt.

Das Zinn kann auch aus schwach sauren Lösungen seiner Oxydsalze, durch Lösungen von Ammoniak oder besser von salpetersaurem Ammonium, schwefelsaurem Natrium oder durch verdünnte Schwefelsäure als Oxydhydrat, bei Anwendung von Wärme, gefällt werden. Der Niederschlag ist erst nach dem vollständigen Absetzen zu filtriren, auszuwaschen und schliesslich nach dem Trocknen, ähnlich dem Zinnsulfid, zu glühen.

Die Berechnung des Zinnoxyds auf Zinn geschieht nach dem Ansatze:

$$\underset{(150)}{SnO^2} : \underset{(118)}{Sn} = \text{gef. Menge } SnO^2 : x$$

Prüfung des käuflichen Zinns. Die Hauptverunreinigung des käuflichen Zinns ist das Blei. Zuweilen finden sich noch kleine Mengen von Kupfer, Zink, Eisen, Arsen und Antimon in demselben vor.

1 bis 2 g geraspeltes Zinn werden mit officineller Salpetersäure in einem Kölbchen gekocht, die Lösung von der gebildeten Metazinnsäure abfiltrirt und dieselbe, nachdem sie durch Eindampfen von Salpetersäure möglichst befreit worden ist, wie folgt untersucht:

Blei. Ein Theil dieser Lösung mit einem 3 fachen Volumen verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) und einem, der Gesammtmenge gleichen Volumen Alkohols versetzt, zeigt bei Abwesenheit von Blei keine Veränderung, bei Anwesenheit desselben entsteht, je nach der Menge, eine weisse Trübung oder eine Fällung von schwefelsaurem Blei.

Eisen, Zink. Das Filtrat von dem ausgeschiedenen schwefelsauren Blei mit kohlensaurer Natriumlösung bis zur alkalischen Reaction versetzt, giebt eventuell eine Fällung von kohlensaurem Eisen und kohlensaurem Zink.

Ein weiterer Theil der ursprünglichen salpetersauren Lösung werde nach genügender Verdünnung durch gelbe Blutlaugensalzlösung nicht blau gefärbt (Anwesenheit von Eisen). Ein anderer Theil derselben werde mit Ammoniak übersättigt, wodurch die Anwesenheit des Kupfers sich durch eine Blaufärbung anzeigen würde.

Arsen und Antimon, welche beim Uebergiessen des geraspelten Zinns mit Salzsäure, unter gleichzeitigem Zusatz einiger Tropfen Platinchloridlösung, als Wasserstoffverbindungen entweichen, sind nach der Methode von Marsh (s. dort) nachzuweisen.

Anwendung. Das Zinn fand früher zu pharmaceutischen Zwecken in geraspeltem Zustande als *Stannum raspatum* oder *Limatura stanni*, sowie gepulvert als *Stannum pulveratum* eine Verwendung. Letzteres wurde bereitet, indem man reines Zinn in einem eisernen Mörser schmolz, dasselbe dann auf 200^0 erkalten liess und es in diesem spröden Zustande durch Zerstossen in ein feines Pulver verwandelte. In noch feinerer Vertheilung lässt sich dasselbe durch Fällung einer salzsäurehaltigen Lösung von Zinnchlorür mittelst eines Zinkstabes und Auswaschen des schwammigen Metallpulvers erhalten.

Ungleich ausgedehnter als die medicinische Anwendung ist die technische Verwendung des Zinns zum Löthen, zur Herstellung von Gefässen, zur Fabrikation von Zinnfolie, sowie zum Ueberziehen von leicht oxydirbaren Metallen, wie Kupfer, Blei, Eisen etc. — Verzinnen. Auch in Legirungen mit anderen Metallen findet das Zinn zahlreiche Anwendungen. So als Schnellloth, eine Legirung von 1 Thl. Zinn mit $^1/_7$ bis $^1/_2$ Thl. Blei; als unächtes Blattsilber, eine Legirung von Blei und Zink; als Britanniametall, eine Legirung von 9 Thln. Zinn und 1 Thl. Antimon, als Spiegelbelag, ein Amalgam von Zinn mit Quecksilber; als Bronze, als Kanonen- und Glockenmetall, Legirungen von Kupfer, Zinn und Zink (s. unter Kupfer).

Verbindungen des Zinns.

Eine Wasserstoffverbindung des Zinns ist bisher nicht bekannt. Mit Chlor liefert dasselbe zwei Verbindungen:

$SnCl^2$: Zinnchlorür oder Zinndichlorid,
$SnCl^4$: Zinnchlorid oder Zinntetrachlorid.

Zinnchlorür: $SnCl^2 + 2H^2O$.

Syn.: *Stannum chloratum crystallisatum.*

Das krystallisirte Zinnchlorür — Zinnsalz — wird gewonnen durch Lösen von zerkleinertem Zinn — Drehspäne — in concentrirter Salzsäure, unter Anwendung von Wärme. Nach dem Decantiren und Eindampfen der Lösung krystallisirt das Salz beim Erkalten in farblosen, monoklinen Prismen aus:

$$Sn + 2HCl = SnCl^2 + 2H.$$

Im Grossen bedient man sich hierzu kupferner Kessel, welche bei einem Ueberschusse von Zinn nicht angegriffen werden.

Vorsichtig auf 100° erhitzt, verliert das krystallisirte Zinnchlorür sein Krystallwasser und verwandelt sich in eine weisse, krystallinische Masse, welche bei 250° schmilzt und bei noch höherer Temperatur fast ohne Zersetzung destillirt werden kann. In salzsäurehaltigem Wasser und in Alkohol ist das Zinnchlorür leicht löslich. Durch viel Wasser wird es jedoch unter Bildung eines basischen Chlorides zersetzt:

$$SnCl^2 + H^2O = Sn\begin{cases}Cl\\OH\end{cases} + HCl.$$

Auch beim Aufbewahren an der Luft erleidet das Zinnchlorür eine Veränderung, indem es Sauerstoff aufnimmt und sich in ein in Wasser unlösliches weisses Oxychlorid verwandelt.

Das Zinnchlorür ist ein kräftiges Reductionsmittel und verdankt es dieser Eigenschaft seine Anwendung als Reagens auf Quecksilber, Arsen etc., sowie seine Verwendung zum Desoxydiren in der Färberei. Auch als Beizmittel findet dasselbe in der Cochenille- und Krappfärberei ausgedehnte Anwendung.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Zinnchlorürs ergiebt sich theilweise schon durch das Aeussere: die vollständig wasserhelle Farbe und das Fehlen jedes milchigen Ansehens.

Als weiteres Kennzeichen der Reinheit dient die vollständige Löslichkeit in Wasser und in Alkohol, nach Zusatz einiger Tropfen Salzsäure; die Abwesenheit schwefelsaurer Salze — Prüfung der salzsauren wässerigen Lösung mit Chlorbaryum —, sowie das Fehlen grober Verfälschungen, wie Chlornatrium, schwefelsaures Natrium, schwefelsaures Magnesium, schwefelsaures Zink etc. Das Vorhandensein letzterer Verunreinigungen erkennt man daran, dass man entweder das Zinn aus der salzsauren wässrigen Lösung durch Schwefelwasserstoff ausfällt und das Filtrat dann eindampft, wobei kein oder doch nur ein ganz verschwindend kleiner Rückstand verbleiben darf, oder dass man 2 g Zinnchlorür in einem Becherglase mit 10,0 absolutem Alkohol übergiesst und einige Tropfen Salzsäure zugiebt. Nach Verlauf von 5 Minuten muss eine vollständig klare Lösung resultiren, vorausgesetzt, dass man während dieser Zeit die Mischung häufig umgerührt hat.

Zinnchlorid: $SnCl^4$.

Syn.: *Spiritus fumans Libavii.*

Diese Verbindung wird erhalten durch Erhitzen von metallischem Zinn oder entwässertem Zinnchlorür in einem trockenen Chlorstrome und Rectificiren der erhaltenen Flüssigkeit über etwas Zinnfeile. Bequemer lässt sich das Zinnchlorid durch Destillation eines innigen Gemisches aus 1 Thl. Zinnfeile oder $1^1/_2$ Thln. entwässertem Zinnchlorür und 4 bis 5 Thln. Quecksilberchlorid erhalten.

Eigenschaften. Das Zinnchlorid ist eine farblose, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit vom specif. Gew. 2,27 bei 0^0 und dem Siedepunkte 120^0. Bei -20^0 erstarrt dieselbe noch nicht. Mit $^1/_3$ Gewicht Wassers gemischt, erstarrt das Zinnchlorid zu einer krystallinischen Masse: $SnCl^4 + 5H^2O$, — Zinnbutter, *Butyrum stanni.* Durch viel Wasser und gleichzeitiges Erwärmen tritt eine Zersetzung ein, indem Chlorwasserstoff und Zinnsäure gebildet werden:

$$SnCl^4 + 3H^2O = 4HCl + H^2SnO^3.$$

Auch das Zinnchlorid findet in der Färberei unter den Namen Zinnsolution, Composition, Physik etc. als Beize Verwendung; Flüssigkeiten, welche man durch Lösen von Zinn in Königswasser bereitet.

Eine in Octaëdern oder Würfeln krystallisirende Doppelverbindung des Zinnchlorids mit Chlorammonium: $SnCl^4 + 2NH^4Cl$, ist ebenfalls in der Färberei unter dem Namen Pinksalz im Gebrauch.

Die Verbindungen des Zinns mit Brom und Jod entsprechen denen des Chlors in der Zusammensetzung und den Eigenschaften. Sie sind in ähnlicher Weise wie jene zu bereiten.

Sauerstoff- und Sauerstoff-Wasserstoffverbindungen des Zinns.

Zinnoxydul, Zinnmonoxyd: SnO, wird als braunschwarzes Pulver durch Erhitzen von Zinnoxydulhydrat: $Sn(OH)^2$, im Kohlensäurestrome oder als schwarze krystallinische Masse durch Kochen des Oxydulhydrats mit wenig verdünnter Kalilauge erhalten. An der Luft erhitzt, verbrennt es zu Zinnoxyd: SnO^2.

Zinnhydroxydul, Zinnmonoxydhydrat: $Sn(OH)^2$, entsteht als weisser, im Kalium- und Natriumhydroxyd löslicher Niederschlag bei der Fällung von Zinnchlorürlösung mit kohlensaurer Natriumlösung.

Das Zinnoxydul hat schwach basische Eigenschaften und liefert in Folge dessen mit Säuren einige wenig beständige Salze, z. B. schwefelsaures Zinn: $SnSO^4$, phosphorsaures Zinn: $Sn^3(PO^4)^2$.

Zinnoxyd, Zinndioxyd: SnO^2.

Syn.: *Stannum oxydatum, cinis stanni, cinis Jovis*, Zinnasche.

Das Zinnoxyd kommt in der Natur in derben Massen oder in braunen quadratischen Krystallen als Zinnstein vor. Künstlich wird es als weisses, amorphes Pulver durch Glühen der Zinnhydroxyde (Zinnsäuren) oder durch Erhitzen von Zinn an der Luft erhalten. Auch das künstlich bereitete, amorphe Zinnoxyd lässt sich durch Glühen in einem Salzsäurestrome oder durch Schmelzen mit Borax in quadratische Krystalle überführen. Von Säuren wird es nicht angegriffen, ebenso wenig durch schmelzendes saures schwefelsaures Kalium. Durch schmelzendes Natriumhydroxyd wird das Zinnoxyd in Zinnoxydnatrium, zinnsaures Natrium: Na^2SnO^3, verwandelt. Das Zinnoxyd findet als Polirmittel Anwendung.

Zinnhydroxyd, Zinnoxydhydrat, Zinnsäure. Das Zinnoxydhydrat oder die Zinnsäure ist in zwei verschiedenen Modificationen bekannt, welche man als Alphazinnsäure und als Metazinnsäure bezeichnet.

Alphazinnsäure wird als ein weisser, voluminöser Niederschlag erhalten durch Zusatz von Ammoniak- oder kohlensaurer Natriumlösung zu einer Lösung von Zinnchlorid in Wasser. Dieser Niederschlag scheint die Zusammensetzung $H^4SnO^4 = Sn(OH)^4$ zu haben. In concentrirter Salzsäure, Salpetersäure, sowie in verdünnter Kali- oder Natronlauge ist die Alphazinnsäure leicht löslich. Beim längeren Verweilen unter Wasser, sowie beim Kochen geht sie in die unlösliche Metazinnsäure über.

Metazinnsäure bildet sich als ein weisses Pulver bei der Behandlung von Zinn mit mässig concentrirter Salpetersäure. Derselben kommt nach dem Trocknen im Vacuum die Zusammensetzung

$$H^2SnO^3 = SnO\begin{cases}OH\\OH\end{cases} \text{ oder } Sn(OH)^4 - H^2O,$$

zu. In Wasser, in Salpetersäure, in Salzsäure, ebenso in überschüssiger Natronlauge ist die Metazinnsäure unlöslich, jedoch wird sie von starker Salzsäure in eine Substanz verwandelt, welche nach dem Auswaschen sich in reinem Wasser löst. Ebenso entsteht bei der Behandlung mit Natronlauge eine in reinem Wasser lösliche, in Natronlauge unlösliche Verbindung.

Geglüht liefern beide Zinnsäuren Zinnoxyd: SnO^2. Die Verschiedenheiten, welche die Zinnsäuren in ihren Eigenschaften zeigen, sind wahrscheinlich auf die verschiedene Zusammensetzung und die Unterschiede, welche dieselben bezüglich des Wassergehalts und vielleicht auch bezüglich der Moleculargrösse zeigen, zurückzuführen.

Die Zinnoxydhydrate haben die Eigenschaften schwacher Säuren; das Alphazinnoxydhydrat liefert jedoch auch leicht zersetzbare Verbindungen mit Säuren.

Von den zinnsauren Alkalien, welche durch Zusammenschmelzen von Zinnsäure oder von Zinnoxyd mit den Aetzalkalien erhalten und als Stannate be-

zeichnet werden, hat besonders das Natriumsalz: $Na^2SnO^3 + 3H^2O$, als Präparirsalz in der Kattundruckerei Anwendung gefunden. Das Kaliumsalz hat die entsprechende Zusammensetzung: $K^2SnO^3 + 3H^2O$.

Schwefelverbindungen.

Zinnsulfür: SnS, wird durch Zusammenschmelzen von Zinn und Schwefel als eine bleigraue, krystallinische Masse, oder durch Fällung einer Zinnoxydulsalzlösung mit Schwefelwasserstoff als ein braunschwarzer, amorpher Niederschlag erhalten. In concentrirter Salzsäure löst es sich unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff. In frisch bereitetem, farblosem Schwefelammonium ist das Zinnsulfür unlöslich — Unterschied vom Zinnsulfid —, darin dagegen löslich auf Zusatz von Schwefel oder von gelbem Schwefelammonium. Hierdurch wird das Zinnsulfür zunächst in Zinnsulfid: SnS^2, verwandelt, welches sich dann als Zinnsulfid-Schwefelammonium, Ammoniumsulfostannat: $\left.\begin{matrix}Sn\\(NH^4)^2\end{matrix}\right\}S^3$ auflöst.

Zinnsulfid: SnS^2. Das Zweifach-Schwefelzinn entsteht als ein gelber, amorpher Niederschlag beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Zinnchlorid. Auf trocknem Wege wird das Zinnsulfid in starkglänzenden, goldgelben Schuppen — Musivgold — erhalten, wenn man Zinnamalgam, bereitet aus 4 Thln. Zinn und 2 Thln. Quecksilber, mit $2\frac{1}{3}$ Thln. Schwefel und 2 Thln. Salmiak mischt und das Ganze vorsichtig erhitzt.

Bei starker Glühhitze wird das Zinnsulfid in Zinnsulfür und Schwefel zerlegt. Von Schwefelammonium und anderen Hydrosulfiden wird das Zinnsulfid leicht unter Bildung von Sulfostannaten gelöst, aus deren Lösungen es durch Säuren unverändert wieder abgeschieden wird. Salzsäure löst nur das gefällte Zinnsulfid als Zinnchlorid, unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff, auf, greift dagegen das krystallisirte nicht an. Ebensowenig wird letzteres von Salpetersäure verändert, während die amorphe Verbindung leicht dadurch in Zinnsäure umgewandelt wird.

Titan, Ti.

Atomgewicht 50, vierwerthig.

Das Titan wurde im Jahre 1791 von W. Gregor, einem englischen Geistlichen, im Titaneisen entdeckt und bald darauf von Klaproth (1794) im Rutil nachgewiesen. Das Titan gehört zu den seltenen Metallen. Es findet sich nicht gediegen, sondern nur in Verbindung mit anderen Elementen. Die wichtigeren Mineralien sind: Rutil, Brookit und Anatas, welche Titansäureanhydrid enthalten; Titaneisen, welches je nachdem es krystallisirt, in Körnern oder als Sand vorkommt, aus titansaurem Eisenoxydul: $FeTiO^3$, mit grösseren oder geringeren Mengen von Eisenoxyd besteht; Titanit: $CaSiO^3 + TiO^2$; Perowskit: $CaTiO^3$ etc. Die sich häufig in den Hohöfen findenden kupferrothen Würfel, welche man früher für reines Titan hielt, bestehen aus Cyanstickstofftitan: Ti^5N^4C. Das Metall ist ein graues, in verdünnter Salzsäure und in Schwefelsäure lösliches Pulver, welches an der Luft erhitzt zu Titansäureanhydrid verbrennt.

Titanchlorid: $TiCl^4$. Farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit vom specif. Gew. 1,76 bei 0^0 und vom Siedepunkte 136^0. Auch ein Titanhexachlorid: Tl^2Cl^6 ist in Gestalt glänzender, violetter Schuppen bekannt.

Titansäureanhydrid: TiO^2, findet sich in trimorpher Gestalt, in dem Rutil, dem Brookit und dem Anatas, in der Natur. Künstlich, durch Glühen der Titansäure bereitet, ist dasselbe ein weisses, unschmelzbares Pulver, welches bei anhaltendem Glühen dichter wird, sich zunächst gelb und schliesslich braun färbt und hierdurch in die Form des Rutils übergeht. In Säuren ist es nahezu unlöslich. Im Wasserstoffstrome geglüht geht das Titansäureanhydrid in schwarzes Titansesquioxyd: Ti^2O^3, über.

Titansäure: $H^4TiO^4 = Ti(OH)^4$, entsteht als weisses Pulver durch Fällung der salzsauren Lösung einer Titansäureverbindung mit Ammoniak. Beim Trocknen geht dieselbe in die Verbindung H^2TiO^3 über. In der Siedehitze scheidet sich die Titansäure aus den nicht zu sauren Lösungen, namentlich der schwefelsauren, als in Säuren unlösliche — concentrirte Schwefelsäure ausgenommen — Metatitansäure ab. Metallisches Zink oder Zinn (Stanniol) scheidet aus der salzsauren Lösung der Titansäure Titansesquioxyd ab, welches zunächst mit violetter Farbe gelöst bleibt, allmälig aber sich als violettes Pulver absetzt. Schwefelwasserstoff fällt die Lösungen nicht; Schwefelammonium scheidet weisse Titansäure ab. Reine Titansäure färbt die Phosphorsalzperle, nach anhaltendem Erhitzen in der reducirenden Löthrohrflamme, violett. Ein Zusatz von etwas Zinn beschleunigt die Färbung. Dieselbe verschwindet wieder in der Oxydationsflamme. Eisenhaltige Titansäure färbt die Phosphorsalzperle in der reducirenden Löthrohrflamme blutroth.

Zirkonium, Zr.

Atomgewicht 89,6, vierwerthig.

Das Zirkonium wurde im Jahre 1824 von Berzelius entdeckt. Das Zirkonium findet sich in der Natur nur sehr selten und zwar fast immer als Silicat, so z. B. in dem Zirkon: $ZrSiO^4$ (Hyacinth) und in einigen anderen Mineralien. Das Metall ist im amorphen Zustande ein schwarzes, beim Erhitzen an der Luft zu Oxyd verbrennendes Pulver. Krystallisirt bildet es spröde, dem Antimon ähnliche, glänzende Blätter vom specif. Gew. 4,15. Von Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure wird das Metall nur schwierig angegriffen, leichter von Königswasser oder Flusssäure. Die Verbindungen des Zirkons gleichen denen des Zinns und Titans in der Zusammensetzung und in den Eigenschaften. Das Zirkonsäurehydrat ist in einem Ueberschusse von kohlensaurem Ammonium, selbst auch bei Gegenwart von Schwefelammonium, löslich.

Thorium, Th.

Atomgewicht 231, vierwerthig.

Das Metall ist von Berzelius im Jahre 1845 entdeckt worden.

Dasselbe findet sich nur selten in der Natur. Hauptsächlich kommt das Thorium als Silicat im Thorit und Orangit vor; ferner findet es sich als Phosphat in Begleitung von Cer und Lathan im Monazit; in Verbindung mit Niobsäure und Titansäure, sowie verschiedenen anderen Körpern im Pyrochlor. Das Metall ist ein dunkelgraues, an der Luft mit starkem Glanze verbrennendes Pulver, welches leicht von Salpetersäure, schwieriger von Salzsäure und concentrirter Schwefelsäure gelöst wird.

Die Verbindungen des Thors entsprechen denen des Zinns und des Titans. Die Thorerde wird aus verdünnter salzsaurer Lösung durch Oxalsäure als oxalsaure Thorerde gefällt, welche selbst in Salzsäure von 10 Proc. unlöslich ist.

Wie in Vorstehendem erörtert, besitzt das Hydroxyd des Zinns sowohl den Charakter einer schwachen Base, als auch den einer schwachen Säure. Dasselbe gilt für das Titanhydroxyd und auch das Zirkonhydroxyd, dagegen zeigt das Thorhydroxyd nicht mehr die Eigenschaften einer schwachen Säure.

Gruppe der Alkalimetalle.

Zu dieser Gruppe gehören fünf einwerthige, in ihrem chemischen und physikalischen Verhalten sehr ähnliche Elemente: das Kalium: K, das Natrium: Na, das Lithium: Li, das Rubidium: Rb und das Cäsium: Cs. Dieselben zeichnen sich durch grosse Weichheit — bei gewöhnlicher Temperatur meist nur Wachsconsistenz —, starken Metallglanz, sehr niedriges specifisches Gewicht — mit Ausnahme von Rubidium, leichter als Wasser —, niedrigen Schmelzpunkt und eine grosse Verwandtschaft zum Sauerstoff aus. In Folge letzterer Eigenschaft oxydiren sie sich an der Luft mit Leichtigkeit, und zersetzen sie das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur, unter Entwickelung von Wasserstoff und Bildung von Hydroxyden, der sogenannten ätzenden oder kaustischen Alkalien. Diese Hydroxyde charakterisiren sich als starke Basen. Dieselben sind in Wasser sehr leicht löslich, besitzen einen ätzenden, laugenhaften Geschmack, wirken zerstörend auf die Haut und auf organische Gewebe ein, und zeigen selbst in sehr verdünnter Lösung noch eine stark alkalische Reaction, indem sie rothe Lackmustinctur blau, Veilchensaft grün, Curcumatinctur braun färben. Die kohlensauren und schwefelsauren Alkalien sind wie die meisten anderen Salze der Alkalimetalle in Wasser löslich und werden ihre Auflösungen weder von Schwefelwasserstoff, noch von Schwefelammonium verändert.

Eine grosse Aehnlichkeit mit den Verbindungen der Alkalimetalle zeigen die Verbindungen des in freiem Zustande nicht bekannten Radicales Ammonium: NH^4, die Ammoniumverbindungen. Dieselben mögen deshalb neben den Verbindungen der Alkalimetalle hier besprochen werden.

Kalium, K.

Atomgewicht 39, einwerthig.

Das Kalium wurde im Jahre 1807 von Davy durch Zerlegung des Kaliumhydroxyds, vermittelst eines kräftigen galvanischen Stromes, entdeckt.

Vorkommen. Das Kalium findet sich in der Natur sehr verbreitet, jedoch nur in Gestalt seiner Salze. In Verbindung mit Kieselsäure macht es einen Hauptbestandtheil vieler Gesteine der ältesten Gebirgsformation — Glimmer, Feldspath — aus. Durch Verwitterung dieser Gesteine gelangt das kieselsaure Kalium in die lockeren, cultivirbaren Erdschichten — die Ackererde — und aus dieser in Gestalt verschiedener Salze, welche sich daraus durch weitere Zersetzung bilden, in die Pflanzen.

Daher erklärt es sich, dass die Asche der Landpflanzen — Pottasche — reichliche Mengen von Kalisalzen enthält. Als Chlorkalium: KCl, und als schwefelsaures Kalium: K^2SO^4, findet sich das Kalium ferner in den Stassfurter Abraumsalzen, in dem Meerwasser, sowie in kleiner Menge in allen natürlichen Wässern. An Salpetersäure gebunden: KNO^3, bildet das Kalium den in südlichen Gegenden auswitternden natürlichen Salpeter. Auch im thierischen Organismus kommt das Kalium in grosser Verbreitung vor, und zwar ähnlich wie in den Pflanzen gebunden an Chlor, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Essigsäure und verschiedene andere organische Säuren.

Darstellung. Die Darstellung des Kaliums kann auf verschiedene Weise zur Ausführung gelangen. Man erhält es durch Zerlegung von Kaliumhydroxyd mittelst des galvanischen Stromes oder durch Zersetzung desselben mittelst metallischen Eisens bei Weissgluthhitze. Der gewöhnliche Weg der Darstellung besteht in der Destillation eines innigen, durch Verkohlung von Weinstein bereiteten Gemenges von kohlensaurem Kalium und Kohle, in schmiedeeisernen Retorten, bei Weissgluth:

$$\underset{\text{Kohlensaures Kalium}}{K^2CO^3} + \underset{\text{Kohle}}{2C} = \underset{\text{Kalium}}{2K} + \underset{\text{Kohlenoxyd}}{3CO}$$

Die entweichenden Kaliumdämpfe werden unter Steinöl in flachen Vorlagen von Eisenblech condensirt. Die Reinigung geschieht durch nochmalige Rectification in einem ähnlichen Apparate.

Eigenschaften. Das Kalium ist ein silberweisses, stark glänzendes Metall, welches bei gewöhnlicher Temperatur die Consistenz von Wachs besitzt, in der Kälte jedoch hart und spröde wird. Es hat ein specifisches Gewicht von 0,865 (Wasser = 1); es schmilzt bei $62{,}5^0$ und verwandelt sich bei Rothgluthhitze in einen grünen Dampf. An der Luft oxydirt sich das Kalium sofort, indem es sich mit einer weissen Kruste überzieht. Das Kalium ist daher unter Steinöl — einer Verbindung, welche nur Kohlenstoff und Wasserstoff enthält — aufzubewahren. Auch den meisten Sauerstoffverbindungen entzieht das Kalium den Sauerstoff, häufig sogar unter lebhafter Feuererscheinung und wird es so zu einem energischen Reductionsmittel. Vermöge dieser grossen Verwandtschaft des Kaliums zum Sauerstoffe wird auch das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur durch dasselbe zersetzt und zwar mit solcher Heftigkeit, dass der freiwerdende Wasserstoff sich entzündet und in Folge beigemengten Kaliumdampfes mit violetter Flamme verbrennt. Mit gleicher Heftigkeit verbindet es sich mit den Haloiden, dem Schwefel, dem Phosphor etc. An der Luft erhitzt, verbrennt das Kalium mit violetter Flamme.

Die Salze des Kaliums sind farblos, wenn die betreffende Säure farblos ist; sie sind feuerbeständig, wenn die betreffende Säure nicht durch Hitze eine Zersetzung erleidet. In Wasser sind sie mit wenigen

Ausnahmen — überchlorsaures — saures weinsaures — pikrinsaures Kalium — leicht löslich.

Die Verbindungen des Kaliums werden erkannt an der blau-violetten Färbung, welche sie der nicht leuchtenden Flamme ertheilen, wenn sie mittelst eines dünnen Platindrahtes in dieselbe eingeführt werden. Durch ein Kobaltglas oder durch ein flaches, mit verdünnter Indigolösung gefülltes Glas betrachtet, erscheint die Kaliumflamme carmoisinroth (auch bei Anwesenheit von Natrium, welches die Kaliumflamme sonst leicht verdeckt). Ein Befeuchten des zu prüfenden Salzes mit Salzsäure oder mit concentrirter Schwefelsäure verstärkt häufig die Flammenfärbung. Das Spectrum der Kaliumflamme zeigt zwei helle Linien, von denen die eine roth, die andere violett gefärbt ist (s. Spectraltafel).

Platinchlorid liefert in nicht zu verdünnten, neutralen oder sauren Lösungen entweder sogleich oder nach einiger Zeit einen gelben, körnig krystallinischen Niederschlag von Kaliumplatinchlorid: $PtCl^4 + 2KCl$. Verdünnte Lösungen sind nach Zusatz von Platinchlorid und etwas Salzsäure zunächst auf ein kleines Volum einzudampfen und dann noch mit etwas Alkohol, worin das Kaliumplatinchlorid unlöslich ist, zu versetzen.

Auf Zusatz von concentrirter Weinsäurelösung oder besser von saurer weinsaurer Natriumlösung bis zur stark sauren Reaction, geben die Kaliumsalze in nicht zu verdünnter Lösung einen körnig krystallinischen, weissen Niederschlag von saurem weinsaurem Kalium, Weinstein: $C^4H^5KO^6$. Alkalische Lösungen sind zuvor mit Essigsäure anzusäuern.

Kieselfluorwasserstoffsäure fällt allmälig durchscheinendes Kieselfluorkalium: K^2SiF^6. Ueberchlorsäure scheidet weisses, krystallinisches, überchlorsaures Kalium: $KClO^4$ ab.

Quantitative Bestimmung. In den meisten Fällen wird das Kalium, wenn es nicht von Natrium zu trennen ist, als schwefelsaures Kalium: K^2SO^4, oder als Chlorkalium: KCl, zur Wägung gebracht.

a) Als schwefelsaures Kalium. Ist das Kalium als schwefelsaures bereits in einer Lösung enthalten, so verdampft man dieselbe zunächst in einer Porcellanschale im Wasserbade zur Trockne, trägt dann das Salz mittelst eines Glasspatels möglichst vollständig in einen gewogenen Platintiegel ein, spült die Schale mit einigen Tropfen Wasser nach, dampft diese Lösung, nachdem sie in den Tiegel ebenfalls gebracht ist, auf einer kleinen Flamme — am geeignetsten, indem man den Tiegel auf einen Dreifuss und diesen auf ein Schutzblech (durchlöchertes Eisenblech) setzt — zur Trockne und glüht dann den Rückstand im bedeckten Tiegel.

War das Kalium nicht an Schwefelsäure gebunden, so ist die Lösung desselben mit etwas reiner Schwefelsäure zur Trockne einzudampfen und dann wie oben zu verfahren. Der stark geglühte Rückstand ist jedoch schliesslich zur Entfernung kleiner Mengen freier Schwefelsäure und sauren schwefelsauren

Kaliums mit einem Körnchen kohlensauren Ammoniums einige Male zu erhitzen, bis das Gewicht nach dem Glühen und Erkalten im Exsiccator constant bleibt.

Sind dem schwefelsauren Kalium Ammoniaksalze, wie dies sehr häufig der Fall ist, beigemengt, so sind diese durch vorsichtiges Glühen aus dem Rückstande der zur vollständigen Trockne eingedampften Lösung zu verjagen. Das Eindampfen ist möglichst nicht zu unterbrechen und die Schale nur halb zu füllen, weil sonst die Ammoniaksalze leicht efflorescireu. Hat man die Masse in einer grösseren Platinschale eingedampft, so kann der grösste Theil der Ammoniaksalze zunächst in derselben direct durch vorsichtiges, allmäliges Erhitzen bis zum schwachen Glühen verjagt werden, und trägt man dann den Rückstand erst portionsweise in einen gewogenen Platintiegel ein, um nach jedem Eintragen, durch schwaches Glühen, den Rest der Ammoniaksalze zu verjagen. Hat man, wie üblich, die Lösung in einer Porcellanschale eingedampft, so ist der Rückstand in kleinen Portionen in einen gewogenen Platintiegel einzutragen und hierin die Ammoniaksalze durch schwaches Glühen nach und nach zu verjagen. Die letzten in der Schale verbleibenden Antheile sind schliesslich mit wenig Wasser aufzunehmen, die Lösung in den Tiegel einzutragen, dort zu verdampfen und auch aus dem Rückstande noch durch vorsichtiges Glühen die Ammoniaksalze zu entfernen.

Enthielt die Masse viel schwefelsaures Ammonium, so ist derselben noch etwas Chlorammonium zuzufügen, um bei dem Verjagen der Ammoniaksalze das Spritzen zu vermeiden. In diesem Falle ist der von Ammoniaksalzen befreite Rückstand noch mit etwas verdünnter Schwefelsäure im Tiegel zu durchfeuchten, damit einzudampfen und zu glühen, um etwa gebildetes Chlorkalium zu zerlegen. Schliesslich ist der Rückstand noch mit etwas kohlensaurem Ammonium zu glühen (s. oben).

Die Berechnung des so resultirenden schwefelsauren Kaliums auf Kalium geschieht nach dem Ansatze:

$$\underset{(174)}{K^2SO^4} : \underset{(78)}{K^2} = \text{gefundene Menge } K^2SO^4 : x$$

b) Als Chlorkalium. Diese Bestimmung findet Anwendung, wenn das Kalium als Chlorkalium in der betreffenden Lösung vorhanden ist. Man verdampft zur Trockne, bringt den Rückstand in den Tiegel, spült mit wenig Wasser nach und verdampft die Lösung, wie oben erörtert. Schliesslich wird der Rückstand im bedeckten Tiegel bis zur eben beginnenden dunkeln Rothgluth erhitzt und dann nach dem Erkalten gewogen. Bei stärkerem Erhitzen wird etwas Chlorkalium verflüchtigt.

Bei Gegenwart von Ammoniaksalzen sind dieselben, wie oben erörtert, durch Erhitzen zuvor zu verjagen. Dasselbe kann ohne Gefahr für das Chlorkalium geschehen, da, so lange Chlorammoniumdämpfe entweichen, kein Chlorkalium sich verflüchtigt.

Die Berechnung des so als Chlorkalium gewogenen Kaliums auf Kalium geschieht nach dem Ansatze:

$$\underset{(74{,}5)}{KCl} : \underset{(39)}{K} = \text{gefundene Menge } KCl : x$$

Natrium, Na.

Atomgewicht 23, einwerthig.

Das Natrium wurde entsprechend dem Kalium im Jahre 1807 von Davy aus dem geschmolzenen Natriumhydroxyd als Element isolirt.

Vorkommen. Das Natrium findet sich in der Natur nirgends im freien Zustande, dagegen in ausserordentlicher Verbreitung in Gestalt seiner Verbindungen. Von diesen ist es besonders die Chlorverbindung, das Chlornatrium: $NaCl$, welche sich in unermesslichen Mengen in der Natur vorfindet. In festem Zustande kommt dasselbe als Steinsalz vor; gelöst findet es sich in den Salzsoolen, in dem Meerwasser, sowie in geringerer Menge in jedem natürlichen Wasser, in jedem pflanzlichen und in jedem thierischen Organismus. Im Mineralreiche findet sich das Natrium ebenso wie das Kalium — häufig als ein Begleiter des letzteren — in Gestalt von kieselsaurem Salz — Silicat. So z. B. in dem Natronfeldspath, Albit; dem Natrolit; dem Labrador etc. Bei deren Verwitterung gelangt es in die Ackererde, aus dieser in die Pflanzen und weiter aus diesen in den Organismus der Thiere. Namentlich sind es die See- und Salzpflanzen, wie z. B. Salsola- und Salicorniaarten, welche reichliche Mengen von Natronsalzen enthalten. Auch in Gestalt von verschiedenen anderen Salzen kommt das Natrium zum Theil in sehr beträchtlichen Mengen in der Natur vor. So findet es sich gebunden an Schwefelsäure als schwefelsaures Natrium im Meerwasser, im Thenardit, im Glauberit; gebunden an Kohlensäure als kohlensaures Natrium in der Szekso-, Trona- und Uraosoda; gebunden an Salpetersäure als salpetersaures Natrium: $NaNO^3$, im Chilisalpeter; gebunden an Borsäure als borsaures Natrium: $Na^2B^4O^7 + 10H^2O$, im Tinkal; gebunden an Fluor als Fluornatrium im Kryolith, einer Verbindung von Fluornatrium mit Fluoraluminium: $6NaF + Al^2F^6$, sowie gebunden an Phosphorsäure und organische Säuren im Organismus der Pflanzen und Thiere.

Darstellung. Die Gewinnung des Natriums entspricht der Bereitung des Kaliums, indem es durch Destillation eines innigen Gemenges aus kohlensaurem Natrium und Kohle, aus schmiedeeisernen Retorten, bei Weissgluthhitze erhalten wird:

Na^2CO^3	+	$2C$	=	$2Na$	+	$3CO$
Kohlensaures Natrium		Kohle		Natrium		Kohlenoxyd

Davy erhielt das Natrium durch Zerlegung von geschmolzenem Natriumhydroxyd mittelst einer kräftigen Volta'schen Säule.

Eigenschaften. Das Natrium ist ein silberweisses, stark glänzendes, bei gewöhnlicher Temperatur wachsartig weiches, bei niederer Tem-

peratur sprödes und krystallinisches Metall vom specifischen Gewichte 0,972 (Wasser = 1). Dasselbe schmilzt bei 95,6° C. und verwandelt sich bei Rothgluthhitze, unter Abschluss der Luft, in einen farblosen Dampf. An der Luft oxydirt es sich leicht, wenn auch nicht so schnell wie das Kalium, und muss es deshalb ebenso wie dieses Metall unter Steinöl aufbewahrt werden. Durch vorsichtiges Erhitzen lässt sich das Natrium schmelzen, ohne dass es sich entzündet; erst bei anfangender Glühhitze verbrennt es mit gelber Flamme zu Natriumoxyd: Na^2O. Die Verwandtschaft des Natriums zum Sauerstoff, Schwefel, Phosphor und zu den Haloiden ist eine geringere als die des Kaliums. Auf kaltes Wasser geworfen, zersetzt es daher wohl dieses unter lebhafter Entwicklung von Wasserstoff und Bildung von Natriumhydroxyd: $NaHO$, jedoch findet dabei keine Entzündung des Wasserstoffgases statt. Letztere tritt ein, wenn nur eine geringe Menge Wassers vorhanden ist oder wenn das Wasser eine Temperatur über 60° C. besitzt.

Die Salze des Natriums sind farblos und feuerbeständig, wenn die betreffende Säure farblos und feuerbeständig ist. In Wasser sind sie fast alle reichlich löslich. Bei ihrer Abscheidung aus Lösungen besitzen sie in ungleich höherem Masse als die Kaliumsalze die Fähigkeit, Krystallwasser aufzunehmen, welches sie jedoch häufig schon beim Liegen an der Luft theilweise wieder verlieren.

Das Natrium und seine Salze machen sich besonders dadurch kenntlich, dass sie am Platindrahte in eine farblose Flamme gebracht, dieselbe längere Zeit intensiv gelb färben. Die Färbung verschwindet, wenn man dieselbe durch ein Kobaltglas oder durch ein mit Indigolösung gefülltes Glasgefäss betrachtet. Im Spectrum zeigt die Natriumflamme eine intensiv gelbe Linie, welche mit der Fraunhofer'schen Linie *D* zusammenfällt (s. Spectraltafel).

Platinchlorid-, Weinsäure- und Ueberchlorsäurelösung veranlassen in den Lösungen der Natriumsalze keine Fällung. Dagegen wird in einer nicht allzuverdünnten neutralen oder schwach alkalischen Lösung eines Natriumsalzes durch pyroantimonsaures Kalium: $K^2H^2Sb^2O^7 + 6H^2O$, ein körnig krystallinischer Niederschlag von pyroantimonsaurem Natrium: $Na^2H^2Sb^2O^7 + 6H^2O$, erzeugt.

Quantitative Bestimmung. Ist das Natrium in Gestalt eines seiner Salze allein in einer Lösung vorhanden, so geschieht die Bestimmung desselben entsprechend der des Kaliums als schwefelsaures Natrium: Na^2SO^4, oder als Chlornatrium: $NaCl$ (s. dort). Sind gleichzeitig Ammoniaksalze vorhanden, so sind dieselben in gleicher Weise, wie unter Kalium erörtert, zu entfernen.

Trennung des Natriums vom Kalium. Sind beide Metalle als Chlormetalle vorhanden, so dampft man die Lösung in einem Porcellanschälchen zur Trockne ein, bringt dann den Rückstand in einen gewogenen Platintiegel (s. S. 376) und erhitzt denselben bis zur dunkeln Rothgluth. Waren gleichzeitig Ammoniaksalze vorhanden, so sind diese durch vorsichtiges Er-

hitzen zuvor zu verjagen. Der Rückstand ergiebt die Summe von Chlornatrium und Chlorkalium: NaCl + KCl. Das Salzgemenge wird hierauf in dem Tiegel in wenig Wasser gelöst, mit soviel einer concentrirten Lösung von Platinchlorid versetzt, dass beide Salze dadurch in die Platindoppelverbindungen übergeführt werden können und die Mischung im Wasserbade auf ein sehr kleines Volum — nicht bis zur Trockne, da sonst das gebildete Natriumplatinchlorid sein Krystallwasser verliert und dann in Alkohol schwer löslich wird — eingedampft. Nach dem Erkalten wird der Rückstand mit absolutem Alkohol oder gewöhnlichem Alkohol (90 bis 91 Proc.), dem der fünfte Theil Aether zugesetzt ist, aufgeweicht, das abgeschiedene Kaliumplatinchlorid auf einem gewogenen Filter (s. S. 193) gesammelt und mit ätherhaltigem Alkohol von überschüssigem Platinchlorid und Natriumplatinchlorid befreit. Aus der Menge des so erhaltenen Kaliumplatinchlorids ergiebt sich nach dem Trocknen bei 100° bis zum constanten Gewichte die Menge des Chlorkaliums nach dem Ansatze:

$$\underset{(488,5)}{K^2PtCl^6} : \underset{(149)}{2\,KCl} = \text{gefundene Menge } K^2PtCl^6 : x$$

Zieht man dann diese Menge von der zuvor ermittelten Summe von Chlorkalium und Chlornatrium ab, so ergiebt sich letzteres aus der Differenz.

Ist das Kalium und Natrium oder eines von beiden an Schwefelsäure gebunden, so führt man beide Alkalien zuerst vollständig in neutrale schwefelsaure Salze über (s. S. 376) und bestimmt so die Summe von $Na^2SO^4 + K^2SO^4$. Man löst dann die schwefelsauren Alkalien wieder in Wasser auf, fügt tropfenweise alkalifreies Barytwasser bis zur schwach alkalischen Reaction zu, leitet Kohlensäure ein, erhitzt zum Kochen, um den Barytüberschuss zu fällen, filtrirt den Niederschlag ab und dampft das Filtrat nach Zusatz von Salzsäure ein. In letzterer Flüssigkeit ist schliesslich das Kalium und Natrium in Gestalt der Platindoppelsalze, wie oben erörtert, von einander zu scheiden.

Auch durch wiederholtes Glühen der in Gestalt der schwefelsauren Salze gewogenen Alkalien mit Chlorammoniumpulver, lassen sich dieselben in Chlorverbindungen überführen. Es wird sich hierbei empfehlen, die schwefelsauren Salze im Tiegel mit einigen Tropfen Wasser aufzuweichen, dann den Salmiak zuzufügen, vorsichtig zu trocknen und schliesslich schwach zu glühen. Diese Operation ist bis zum constanten Gewichte zu wiederholen. Das so als Kaliumplatinchlorid gewogene Kalium ist dann zunächst nach dem Ansatze:

$$\underset{(488,5)}{K^2PtCl^6} : \underset{(174)}{K^2SO^4} = \text{gefundene Menge } K^2PtCl^6 : x$$

auf schwefelsaures Kalium umzurechnen, dieses von der ermittelten Summe von $Na^2SO^4 + K^2SO^4$ abzuziehen, um so dann aus der Differenz das Natrium zu finden.

Ammonium, NH^4.

In den Verbindungen, welche das Ammoniak: NH^3, bei dem Zusammenkommen mit Säuren durch directe Addition liefert — Ammoniumverbindungen oder Ammoniaksalze (s. S. 215) —, nimmt man gewöhnlich einen einwerthigen, die Rolle eines Elementes spielenden, aber nicht

isolirbaren Atomcomplex (Radical) NH^4, das Ammonium, an, welches sich den Alkalimetallen sehr ähnlich verhält. Es gleichen diese Ammoniumverbindungen sowohl in ihrem physikalischen, wie auch in ihrem chemischen Verhalten denen der Alkalimetalle und von diesen besonders denen des Kaliums, mit welchen sie isomorph sind. In Verbindung mit Quecksilber lässt sich das Ammonium in Gestalt eines Ammoniumamalgams erhalten, welches jedoch rasch in Ammoniak, Quecksilber und Wasserstoff wieder zerfällt. Dasselbe wird gebildet als eine voluminöse, teigartige Masse, wenn Chlorammonium bei Gegenwart von Quecksilber durch den elektrischen Strom zerlegt wird oder wenn Natriumamalgam mit einer concentrirten Lösung von Chlorammonium zusammengebracht wird.

Vorkommen. Von den Verbindungen des Ammoniums findet sich das kohlensaure — salpetersaure — und salpetrigsaure Ammonium in kleiner Menge in der Atmosphäre und in den atmosphärischen Niederschlägen, dem Regen und Schnee. Die Chlorverbindung, Chlorammonium oder Salmiak: NH^4Cl, kommt in den Spalten thätiger Vulkane, im Steinsalz, im Meerwasser, sowie in thierischen Secreten, z. B. in dem Speichel, in dem Magensafte, in dem Harn etc. vor. Ammoniumverbindungen finden sich ferner in kleiner Menge in der Ackererde, im Thon, im Mergel, im Flusswasser, sowie auch in dem Organismus der Pflanzen.

Der qualitative und der quantitative Nachweis der Ammoniumverbindungen beruht darauf, dass aus denselben durch starke Basen, wie Kalium-, Natriumhydroxyd oder Baryum- und Calciumhydroxyd, Ammoniak: NH^3, entwickelt wird, welches dann in der auf Seite 215 bis 219 angegebenen Weise zu erkennen und zu bestimmen ist.

Lithium, Li.

Atomgewicht 7, einwerthig.

Das Lithium wurde im Jahre 1817 von Arfvedson im Petalit entdeckt. Das Metall selbst wurde jedoch erst von Davy und später Brande auf elektrolytischem Wege erhalten, um 1855 von Bunsen und Matthiessen, welche es in grösserer Menge darstellten, eingehender untersucht zu werden.

Vorkommen. Das Lithium findet sich in seinen Verbindungen in der Natur in sehr grosser Verbreitung, jedoch stets nur in sehr kleinen Mengen. So kommt es z. B. in vielen Mineralquellen — Karlsbad, Kreuznach, Kissingen, Baden-Baden —, in der Ackererde, in den Pflanzenaschen und auch in der Asche thierischer Substanzen vor. Als Mineral findet sich das Lithium als Begleiter von Kalium, Natrium, Aluminium und anderen Metallen in Gestalt eines Silicates im Lepidolit, Petalit, Spodumen, Lithionglimmer; an Phosphorsäure gebunden neben Eisen und Mangan im Triphyllin.

Darstellung. Das Lithium kann nicht durch Reduction seines kohlensauren Salzes durch Kohle erhalten werden, wohl aber durch Zerlegung von geschmolzenem Chlorlithium mittelst des elektrischen Stromes.

Eigenschaften. Das Lithium ist ein silberweisses, weiches, geschmeidiges Metall vom specifischen Gewichte 0,59 und dem Schmelzpunkte 180⁰. Es ist das leichteste aller bisher bekannten Metalle — es schwimmt auf Steinöl. Das Lithium zersetzt das Wasser ohne Feuererscheinung. An der Luft oxydirt es sich. Bei Luftzutritt erhitzt, entzündet sich das Metall und verbrennt mit intensivem, weissem Lichte zu Lithiumoxyd. Das Lithium ist nicht destillirbar.

Die Salze des Lithiums sind mit Ausnahme des kohlensauren-: Li^2CO^3 und phosphorsauren Lithiums: Li^3PO^4, in Wasser leicht löslich. Die Lithiumsalze ertheilen der Flamme eine intensiv purpurrothe Färbung; das Spectrum der Lithiumflamme enthält eine carminrothe und eine orangerothe Linie (siehe Spectraltafel).

Platinchlorid und Weinsäure verursachen in den Lösungen der Lithiumsalze keine Fällung, dagegen werden dieselben von kohlensaurem Natrium in nicht zu verdünnter Lösung, von phosphorsaurem Natrium sogar in verdünnter Lösung gefällt.

Die quantitative Bestimmung des Lithiums geschieht in Gestalt des phosphorsauren Salzes: Li^3PO^4, welches in ammoniakhaltigem Wasser nur sehr wenig löslich ist.

Rubidium, Rb.

Atomgewicht 85,4, einwerthig.

Das Rubidium wurde von Bunsen und Kirchhoff im Jahre 1861 mittelst der Spectralanalyse entdeckt.

Vorkommen. Das Rubidium findet sich in der Natur in seinen Salzen, als Begleiter des Kaliums, in sehr grosser Verbreitung, jedoch stets nur in sehr kleiner Menge. So findet es sich z. B. im Lepidolit und im Lithionglimmer; in vielen Mineralwässern, besonders den Salzsoolen von Dürkheim und Nauheim; in den Abraumsalzen zu Stassfurt, sowie in den Aschen der Pflanzen.

Eigenschaften. Das metallische Rubidium, welches wie das Kalium durch Destillation eines innigen Gemenges von kohlensaurem Rubidium und Kohle bereitet wird, bildet ein silberweisses, bei — 10⁰ noch wachsartig weiches Metall vom specifischen Gewichte 1,52 und dem Schmelzpunkte 38,5⁰. Schon unterhalb der Glühhitze verflüchtigt es sich mit blaugrünem Dampfe. An der Luft entzündet es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur von selbst, ebenso verbrennt es auch mit violetter Flamme, wenn es auf Wasser geworfen wird.

Die Rubidiumsalze sind denen des Kaliums sehr ähnlich. Sie färben die Flamme violett und werden in ihren Lösungen durch Weinsäure, Platinchlorid, Kieselfluorwasserstoffsäure und Ueberchlorsäure gefällt. Das Spectrum der Rubidiumflamme zeigt zwei indigoblaue und zwei rothe Linien (siehe Spectraltafel).

Cäsium, Cs.

Atomgewicht 133, einwerthig.

Das Cäsium ist im Jahre 1860 von Bunsen und Kirchhoff mittelst der Spectralanalyse in den Mutterlaugen der Dürkheimer Soole entdeckt worden.

Vorkommen. Das Cäsium findet sich in sehr kleinen Mengen in der Natur in grosser Verbreitung und zwar meist zusammen mit dem Rubidium als ein Begleiter des Kaliums. Am reichlichsten findet es sich in dem auf der Insel Elba vorkommenden Cäsium-Aluminiumsilicate Pollux.

Eigenschaften. Das Cäsiummetall ist bis jetzt noch nicht isolirt worden. Es ist das elektropositivste aller Elemente. Seine Salze gleichen denen des Kaliums und Rubidiums und zeigen gegen Reagentien ein denselben sehr ähnliches Verhalten. Die Flamme wird durch Cäsiumsalze ebenfalls violett gefärbt. Im Spectrum charakterisiren sich die Cäsiumsalze durch zwei intensiv blaue und eine weniger intensive orangerothe Linie.

Verbindungen der fünf Alkalimetalle und des Ammoniums.

a. Wasserstoffverbindungen.

Kalium und Natrium vereinigen sich mit Wasserstoff bei einer Temperatur von 300 bis 400^0 zu Verbindungen der Zusammensetzung K^2H und Na^2H. Dieselben bilden silberweisse, stark glänzende, metallische Massen.

b. Haloidverbindungen.

1) Chloride.

KCl	NaCl	NH^4Cl
Chlorkalium	Chlornatrium	Chlorammonium.

Chlorkalium: KCl.

(K: 52,35, Cl: 47,65.)

Syn.: *Kalium chloratum, kali muriaticum, sal digestivum s. febrifugum Sylvii.*

Geschichtliches. Das Chlorkalium wurde lange Zeit als nicht wesentlich verschieden von dem Chlornatrium betrachtet. Sylvius de le Boë wandte es zuerst medicinisch als *Sal febrifugum* oder *digestivum* an.

Vorkommen. Das Chlorkalium findet sich in der Natur als Sylvin in Krystallen des regulären Systemes, besonders in Stassfurt. In kleinerer Menge kommt es im Meerwasser, in den Salzsoolen, in den natürlichen Wässern, in der Asche der Landpflanzen, sowie im thierischen Organismus, vor. Als Doppelverbindung mit Chlormagnesium ist es in den Stassfurter Abraumsalzen als Carnallit: $KCl + MgCl^2 + 6H^2O$, in grosser Menge vorhanden.

Darstellung. Das Chlorkalium kann bereitet werden durch Neutralisation einer wässerigen Lösung von reinem kohlensaurem Kalium, welche in einer geräumigen Porcellanschale im Wasserbade erhitzt worden ist, mit Salzsäure. 100 Thle. reines kohlensaures Kalium werden hierzu etwa 211,5 Thle. officineller reiner Salzsäure (25 Proc. HCl) erfordern:

K^2CO^3	+	$2HCl$	=	$2KCl$	+	CO^2	+	H^2O
(138)		(73 = 292 v. 25 Proc.)		(149)		Kohlensäure-		Wasser
Kohlensaures Kalium		Chlorwasserstoff		Chlorkalium		anhydrid		

Die neutrale Lösung ist alsdann zu filtriren und zur Krystallisation einzudampfen. An Stelle von reinem kohlensaurem Kalium kann auch saures kohlensaures Kalium, *Kali bicarbonicum*, zur Verwendung kommen, von welchem 100 Thle. 146 Thle. officineller reiner Salzsäure neutralisiren.

100 Thle. K^2CO^3 liefern theoretisch 107,9 Thle. KCl:

$$K^2CO^3 : 2KCl$$
$$138 : 149 = 100 : x;\ x = 107{,}9.$$

100 Thle. $KHCO^3$ werden 74,5 Thle. KCl liefern:

$$KHCO^3 : KCl$$
$$100 : 74{,}5 = 100 : x;\ x = 74{,}5.$$

Auch durch Umkrystallisation des in Stassfurt aus dem Carnallit in grossen Mengen bereiteten Chlorkaliums lässt sich leicht ein reines Präparat erhalten.

Behufs Gewinnung von Chlorkalium aus Carnallit wird letzterer in zerkleinertem Zustande mit $^3/_4$ Thln. Wassers angerührt und in dieses Gemenge einige Zeit lang gespannter Wasserdampf eingeleitet. Hierdurch wird eine Spaltung des Carnallits in seine beiden Bestandtheile: Chlorkalium und Chlormagnesium, bewirkt. Lässt man daher die geklärte heisse Lösung in Krystallisationsgefässen erkalten, so scheidet sich das schwerer lösliche Chlorkalium in Krystallen aus, während das leichter lösliche Chlormagnesium in der Mutterlauge bleibt. Durch Abtropfenlassen der Mutterlauge, Auswaschen des Salzes mit wenig kaltem Wasser und eventuelles Umkrystallisiren lässt sich dann das Chlorkalium weiter reinigen.

Eigenschaften. Das Chlorkalium bildet farblose, luftbeständige, würfelartige Krystalle, welche in 3 Thln. kalten und in circa 2 Thln. kochenden Wassers löslich sind: 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 33,4 Thle., bei 100° 56,6 Thle. KCl. In Alkohol ist dasselbe unlöslich. Das specifische Gewicht des Chlorkaliums beträgt bei 15° 1,945 (Wasser = 1). Bei Glühhitze schmilzt das Chlorkalium und verflüchtigt sich allmälig. Löst man Chlorkalium in der vierfachen Menge kalten Wassers auf, so findet eine Temperaturerniedrigung um 11° C. statt. Chlornatrium veranlasst unter gleichen Verhältnissen nur eine Temperaturerniedrigung um 2°.

Prüfung. Das zum medicinischen Gebrauche bestimmte Chlorkalium sei vollkommen weiss und trocken. Es löse sich in Wasser klar auf und zeige neutrale Reaction. Die weitere Reinheit ergiebt sich durch das Klarbleiben der Lösung (1 : 10) nach Zusatz: von Chlorbaryum — schwefelsaures Salz —; von kohlensaurem Natrium — Calcium- oder Magnesiumverbindungen —; von starkem Schwefelwasserstoffwasser, sowie von Schwefelammonium — Metalle. Einige Körnchen des Salzes mittelst eines Platindrahtes in eine nicht leuchtende Flamme gebracht, sollen keine oder doch nur eine ganz vorübergehende Gelbfärbung der Flamme veranlassen — Chlornatrium.

Die Bestimmung des Gehaltes eines käuflichen Chlorkaliums an KCl geschieht in Gestalt von Kaliumplatinchlorid (s. S. 379). Sollten kleine Mengen von schwefelsaurem Salz in dem zu prüfenden Chlorkalium vorhanden sein, so pflegt man dasselbe durch tropfenweisen Zusatz einer verdünnten Chlorbaryumlösung zunächst in die Chlorverbindung überzuführen.

In der so erhaltenen Lösung, welche nur einen möglichst geringen Ueberschuss von Chlorbaryum enthalten darf, wird dann das Chlorkalium, nach der Filtration, durch Eindampfen mit überschüssigem Platinchlorid, als Kaliumplatinchlorid bestimmt.

Specifisches Gewicht der wässerigen Chlorkaliumlösung bei 15° C., nach Gerlach.

Procente KCl	Specifisches Gewicht	Procente KCl	Specifisches Gewicht	Procente KCl	Specifisches Gewicht
1	1,00650	9	1,05914	17	1,11465
2	1,01300	10	1,06580	18	1,12179
3	1,01950	11	1,07271	19	1,12894
4	1,02600	12	1,07962	20	1,13608
5	1,03250	13	1,08654	21	1,14348
6	1,03916	14	1,09345	22	1,15088
7	1,04582	15	1,10036	23	1,15828
8	1,05248	16	1,10750	24	1,16568

Chlornatrium: NaCl.

(Na: 39,31, Cl: 60,69.)

Syn.: *Natrium chloratum, natrum muriaticum, sal comune s. culinare,* Kochsalz.

Geschichtliches. Das Chlornatrium ist als Kochsalz schon seit den ältesten Zeiten bekannt und als solches im Gebrauche.

Vorkommen. Das Chlornatrium findet sich in der Natur in grosser Menge und in grosser Verbreitung. So kommt es vor in fester Gestalt als Steinsalz (*Sal gemmae*), in mächtigen Lagern in Wieliczka, Berchtesgaden, Hall, Erfurt, Stassfurt, Sperenberg etc., gelöst in den Salzsoolen, in dem Meerwasser — circa 2,7 Proc. —, in kleiner Menge in allen natürlichen Wässern, in dem pflanzlichen und in dem thierischen Organismus.

Gewinnung. a. Gewöhnliches Kochsalz.

Die Gewinnung des Kochsalzes ist je nach der Art seines natürlichen Vorkommens eine verschiedene. Da wo das Chlornatrium rein und in fester Gestalt in grossen Lagern — Steinsalzlagern — vorkommt, wird es direct bergmännisch gewonnen. Bilden diese natürlichen Salzlager dagegen nicht dichte Massen, sondern ist das Salz durch beigemengten Thon, Gyps und ähnliches Gestein verunreinigt, so wird es durch Wasser ausgelaugt und die gesättigte Lösung nach dem Klären eingedampft — versotten.

Aus den natürlichen Salzsoolen oder Salzquellen, welche ihre Entstehung dem Umstande verdanken, dass unterirdisches Wasser in die Salzlager eindringt, hier Salz in grösserer oder geringerer Menge löst, und dies dann durch den natürlichen Wasserdruck an die Oberfläche der Erde tritt oder sich in der Tiefe ansammelt, — wird das Kochsalz, wenn die Lösung gesättigt oder nahezu gesättigt ist (Gehalt von etwa 25 Proc. $NaCl$), nach dem Klären, durch directes Eindampfen in grossen, flachen eisernen Pfannen gewonnen. Die Verdampfung geschieht zunächst bei lebhaftem Feuer, bis sich eine Krystallhaut von Kochsalz zu bilden anfängt, alsdann mässigt man dasselbe, um die Bildung grösserer Würfel durch die langsame Verdampfung zu fördern. Während der ersten Periode scheiden sich die Unreinigkeiten der Soole, wie Gyps, kohlensaures Calcium, schwefelsaures Natrium theils als Schaum, theils als Schlamm ab und werden dieselben vor dem weiteren Eindampfen durch Abschöpfen oder Herauskrücken entfernt. Das sich bei dem weiteren Verdampfen ausscheidende Kochsalz wird alsdann an den Rand der Pfanne gezogen, von der Mutterlauge durch Abtropfenlassen möglichst befreit und dann getrocknet.

Sind die Salzsoolen weniger concentrirt, nicht siedewürdig, so löst man entweder unreines Steinsalz darin auf, reichert sie an, oder man concentrirt dieselben, indem man sie wiederholt langsam über Dornenwände fliessen lässt, sie in sogenannten Gradirwerken gradirt. An diesen Dornen scheidet sich dann bei dem Concentrirterwerden der Soole der gelöste Gyps etc. ab.

Aus dem Meerwasser wird das Kochsalz in den südlichen Ländern durch freiwilliges Verdunsten desselben in flachen Bassins — Salzgärten — und Abschöpfen des sich an der Oberfläche ausscheidenden Chlornatriums gewonnen. In kalten Gegenden concentrirt man das Salzwasser durch Gefrierenlassen und Herausnehmen des Eises und dampft dann schliesslich die Lösungen ein.

b. Reines Kochsalz, *Natrium chloratum purum.*

Das in wohl ausgebildeten, farblosen Würfeln sich findende Steinsalz ist nahezu reines Chlornatrium. Künstlich erhält man dasselbe durch Neutralisation einer heissen Lösung von reinem kohlensaurem Natrium mit reiner Salzsäure, Filtriren der Lösung und Eindampfen derselben im Dampfbade zur Trockne. 100 Thle. krystallisirtes kohlensaures Natrium werden zur Neutralisation ungefähr 102 Thle. officineller Salzsäure (25 Proc. HCl) erfordern:

$(Na^2CO^3 + 10H^2O)$	+	$2HCl$	=	$2NaCl$	+	CO^2	+	$11H^2O$
(286)		(73 = 292 v. 25 Proc.)		(117)		Kohlen-		Wasser
Kohlensaures		Chlor-		Chlor-		säure-		
Natrium		wasserstoff		natrium		anhydrid		

Die Ausbeute an NaCl beträgt aus 100 Thln. krystallisirtem kohlensaurem Natrium theoretisch 40,9 Thle.:

$$Na^2CO^3 + 10H^2O : 2NaCl$$
$$286 : 117 = 100 : x;\ x = 40{,}9.$$

Eigenschaften. Das Chlornatrium krystallisirt unter gewöhnlichen Verhältnissen in farblosen, luftbeständigen, wasserfreien Würfeln, welche sich bei langsamer Verdunstung zu einer hohlen vierseitigen Pyramide mit treppenförmigen Wänden gruppiren. Das natürlich vorkommende Steinsalz bildet grosse, farblose, durchsichtige Würfel. Dieselben sind bisweilen durch organische Substanzen intensiv blau gefärbt. Erhitzt man die Kochsalzkrystalle, so zerknistern, decrepitiren sie in Folge der in den Hohlräumen mechanisch eingeschlossenen Mutterlauge. Bei Glühhitze schmilzt dasselbe und verdampft allmälig. In kaltem und in warmem Wasser ist das Chlornatrium nahezu gleich löslich, indem 100 Thle. Wasser von 0^0 35,52, von 15^0 36 und von 100^0 39,61 Thle. davon lösen. In Alkohol ist es unlöslich.

Nach Poggiale lösen 100 Thle. Wasser bei

-15^0	0^0	5^0	9^0	14^0	25^0	40^0	50^0	60^0	70^0	80^0
32,73	35,52	35,63	35,74	35,87	36,13	36,64	36,98	37,25	37,88	38,22

90^0	100^0	$109{,}7^0$	
38,87	39,61	40,35	Thle. NaCl.

Eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Kochsalzlösung enthält somit in 100 Thln. 26,5 Thle. Chlornatrium. Unter — 10^0 krystallisirt das Chlornatrium in grossen sechsseitigen Tafeln, denen die Formel $NaCl + 2H^2O$ zukommt. Bei gewöhnlicher Temperatur verwandeln dieselben sich wieder in wasserfreie Würfel. Aus Harn krystallisirt das Chlornatrium bisweilen in wasserfreien Octaëdern. Dieselbe Aenderung in der Krystallform wird auch durch die Anwesenheit von Aetznatron veranlasst.

Prüfung. a. Gewöhnliches Kochsalz.

Das als Speisesalz verwendete Chlornatrium ist stets verunreinigt mit kleinen Mengen der Chlor- und Schwefelsäureverbindungen des Kaliums, Calciums und Magnesiums. Die normale Beschaffenheit ergiebt sich durch folgende Merkmale:

Es sei vollkommen weiss und trocken und besitze einen rein salzigen, durchaus nicht bitteren Geschmack (Chlormagnesium). Bei der Aufbewahrung an der Luft werde es nicht feucht (Chlormagnesium, Chlorcalcium). In Wasser löse es sich möglichst klar und mit neutraler Reaction auf; jedenfalls betrage das Ungelöste nicht mehr als $^1/_{10}$ Proc. Der durch kohlensaures Natrium in der Lösung hervorgerufene Niederschlag von kohlensaurem Calcium und Magnesium betrage nach dem sorgfältigen Auswaschen und Trocknen nicht mehr als 1 bis 1,5 Proc. Der Gehalt an hygroskopischer Feuchtigkeit schwanke zwischen 2 und 5 Proc.

Das Speisesalz sei ferner metallfrei. Eine klare, mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuerte Lösung zeige daher nach dem Sättigen mit Schwefelwasserstoff, selbst bei längerem Stehen keine farbige Trübung; Schwefelammonium veranlasse nur eine sehr geringe Färbung — Eisen.

b. Reines Chlornatrium, *Natrium chloratum purum.*

Dasselbe sei ein weisses, krystallinisches Pulver, welches sich in 2,8 Thln. Wasser von 15⁰ vollkommen klar und mit neutraler Reaction löse. Die Lösung (1 : 10) werde weder durch Schwefelwasserstoff, noch durch Schwefelammonium getrübt — Metalle. Ebensowenig werde die Lösung desselben (1 : 10) durch Chlorbaryum nach Zusatz von etwas Salzsäure — schwefelsaures Salz —, noch durch kohlensaures Natrium — Chlorcalcium, Chlormagnesium —, noch durch oxalsaures Ammonium — Calciumverbindungen — verändert.

Eine concentrirte Lösung des reinen Chlornatriums gebe auf Zusatz von Platinchlorid, selbst bei längerer Aufbewahrung, keine gelbe, körnig krystallinische Fällung von Kaliumplatinchlorid — Kalisalze.

Eine Probe der Lösung werde durch einen Tropfen verdünnter Indigolösung blau gefärbt und verschwinde die Färbung auch nicht nach Zusatz eines Ueberschusses von chemisch reiner Schwefelsäure und Erwärmen der Mischung im Wasserbade — salpetersaures Salz.

Specifisches Gewicht der wässerigen Chlornatriumlösung bei 15⁰ C., nach Gerlach.

Procente NaCl	Specifisches Gewicht	Procente NaCl	Specifisches Gewicht	Procente NaCl	Specifisches Gewicht
1	1,00725	10	1,07335	19	1,14315
2	1,01450	11	1,08097	20	1,15107
3	1,02174	12	1,08859	21	1,15931
4	1,02899	13	1,09622	22	1,16755
5	1,03624	14	1,10384	23	1,17580
6	1,04366	15	1,11146	24	1,18404
7	1,05108	16	1,11938	25	1,19228
8	1,05851	17	1,12730	26	1,20098
9	1,06593	18	1,13523	26,395	1,20433

Chlorammonium: NH^4Cl.

(NH^4: 33,65, Cl: 66,35) oder (NH^3: 31,78, HCl: 68,22.)

Syn.: *Ammonium chloratum, ammonium hydrochloratum, ammonium muriaticum, ammoniacum hydrochloratum, sal ammoniacum*, Salmiak.

Geschichtliches. Schon Herodot (5. Jahrh. v. Chr.) und später Strabo (Anfang unserer Zeitrechnung) erwähnen des Salzes, welches

sich bei dem Tempel des Jupiter Ammon in Lybien findet. Meist wurde jedoch dieses ammonische Salz mit Steinsalz verwechselt. Erst Geber (8. Jahrh.) erwähnt den Salmiak in unzweifelhafter Weise.

Vorkommen. Der Salmiak findet sich in der Natur fertig gebildet in kleiner Menge in der Nähe thätiger Vulcane, im Steinsalz, in manchen Steinkohlen, sowie gelöst im Meerwasser und im Thierkörper.

Bildung. Das Chlorammonium bildet sich durch directe Vereinigung gleicher Volumina von Ammoniak- und Salzsäuregas. In früherer Zeit wurde Salmiak hauptsächlich in Aegypten durch Sublimation des Russes, welcher bei dem Verbrennen des Kameelmistes gebildet wurde, dargestellt. Jetzt bereitet man denselben entweder aus den wässerigen, unreines kohlensaures Ammonium enthaltenden, Flüssigkeiten, welche bei der trockenen Destillation stickstoffhaltiger, organischer Substanzen — Nebenproducte der Knochenkohle- und Blutlaugensalzfabrikation — gewonnen werden, oder aus den Condensations- und Waschwässern der Gasfabriken — Theer- oder Gaswasser —, die neben kohlensaurem Ammonium, Schwefelammonium, Rhodanammonium, Cyanammonium etc. enthalten.

Gewinnung. Diese Flüssigkeiten werden entweder direct mit Salzsäure neutralisirt und eingedampft, oder man treibt aus denselben das Ammoniak durch Erhitzen mit Kalkmilch aus, und leitet dieses in verdünnte Salzsäure. Der so gewonnene Rohsalmiak wird nach Zusatz von etwas Kohle und phosphorsaurem Ammonium oder saurem phosphorsaurem Calcium — um das Eisen zurückzuhalten — der Sublimation unterworfen. Sollte man die Gaswässer etc. mit Schwefelsäure neutralisirt haben, so wird das so resultirende schwefelsaure Ammonium nach Zusatz einer äquivalenten Menge von Chlornatrium sublimirt:

$$(NH^4)^2SO^4 + 2\,NaCl = Na^2SO^4 + 2\,NH^4Cl$$

$(NH^4)^2SO^4$	+	$2\,NaCl$	=	Na^2SO^4	+	$2\,NH^4Cl$
Schwefelsaures Ammonium		Chlornatrium		Schwefelsaures Natrium		Chlorammonium

Die Sublimation des Salmiaks geschieht entweder in gusseisernen Kesseln, welche mit einem gewölbten Deckel von demselben Materiale verschlossen werden oder in Töpfen aus Steinzeug, die man mit einem blumentopfartigen Gefässe bedeckt. Für beide Apparate muss der zu sublimirende Salmiak zuvor durch Trocknen vollständig von Wasser befreit sein, und alsdann die Temperatur während der Sublimation mit grosser Sorgfalt regulirt werden.

Das so erzeugte Sublimat von Salmiak bildet weisse, feste Massen, mit faserig krystallinischem Bruche. Dieselben besitzen die Form der zur Condensation verwendeten Gefässe.

Um diese festen, nur schwierig zu pulvernden Massen in ein feines, krystallinisches Pulver zu verwandeln, löst man die möglichst zerkleinerten Kuchen in etwas mehr als dem gleichen Gewichte kochenden Wassers auf, filtrirt siedend heiss und rührt die klare Lösung bis zum Erkalten häufig um. Das auf diese Weise sich ausscheidende Krystallmehl ist sodann auf einem Trichter zu sammeln, durch Abtropfenlassen möglichst von anhaftender Salmiaklösung zu befreien und dann zu trocknen. Aus der Mutterlauge kann durch Eindampfen eine zweite Krystallisation erzielt werden. Die letzten Reste derselben können zur Darstellung von Salmiakgeist oder als *Solutio ammonii hydrochlorati* Ver-

wendung finden. In letzterem Falle ist die Lösung bis auf ein specifisches Gewicht von 1,0593, entsprechend einem Gehalte von 1 Thl. festem Chlorammonium in 5 Thln. Lösung (1 : 4), zu verdünnen.

Das Pulverisiren des Salmiaks ist in einem erwärmten, blanken Stahl- oder Steinmörser vorzunehmen.

Eigenschaften. Der Salmiak kommt im Handel entweder in runden, concav-convexen Kuchen von faserig krystallinischem Gefüge — sublimirter Salmiak — oder in Gestalt eines weissen, aus kleinen, meist undeutlich ausgebildeten Octaëdern oder Würfeln bestehenden Krystallmehles vor — krystallisirter Salmiak. Die aus Wasser abgeschiedenen Krystalle besitzen meist eine federartige Gruppirung. Erhitzt, sublimirt der Salmiak, ohne vorher zu schmelzen und zerfällt dabei theilweise in Ammoniak und Chlorwasserstoff, Körper, die bei Abnahme der Temperatur sich jedoch wieder vereinigen — Dissociation. Der Salmiak löst sich in 2,83 Thln. Wasser von gewöhnlicher Temperatur (15°) und in etwas mehr als 1 Thl. Wasser von 100° auf.

Nach Alluard lösen 100 Thle. Wasser bei 718 mm Druck und

0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°
28,4	32,84	37,28	41,72	46,16	50,6	55,04	59,48	63,92	68,36
				100°	110°				
				72,8	77,24 Thle. NH^4Cl.				

In Weingeist ist er wenig löslich, in absolutem Alkohol unlöslich. Die wässerige Lösung reagirt neutral, kocht man sie aber einige Zeit, so entweicht etwas Ammoniak und die Lösung nimmt alsdann in Folge eines Gehaltes an freier Salzsäure eine saure Reaction an.

Prüfung. Der Salmiak sei vollständig farb- und geruchlos; er verändere sich an der Luft nicht und verflüchtige sich beim Erhitzen, ohne einen Rückstand zu hinterlassen oder dabei eine Schwärzung zu zeigen. Derselbe löse sich in Wasser klar[1]) und farblos (1 : 4) zu einer neutralen Flüssigkeit auf. Je eine Probe der wässerigen Lösung (1 : 10) werde weder durch Sättigung mit Schwefelwasserstoff, noch durch Zusatz von Schwefelammonium verändert — Metalle —, noch erleide dieselbe durch Salzsäure enthaltende Chlorbaryumlösung, selbst auch bei längerem Stehen, eine Trübung — schwefelsaures Ammonium. Der Salmiak enthalte nur Spuren von Eisenchlorid, was sich dadurch kenntlich macht, dass die wässerige Lösung desselben (1 : 10) durch Zusatz von Ferrocyankaliumlösung erst nach einiger Zeit blass bläulich gefärbt wird, Schwefelcyankaliumlösung nur eine schwache Rosafärbung hervorruft.

Der Salmiak sei frei von Chlorbaryum, welches sich leicht durch eine Trübung erkennen lässt, die die wässerige Lösung desselben (1 : 10) auf Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure, meist erst nach einiger Zeit, erleidet.

Der Salmiak sei ferner frei von Schwefelcyanammonium und Cyanammonium. Die Anwesenheit des Schwefelcyanammoniums lässt sich leicht durch Zusatz einiger Tropfen Eisenchloridlösung zu der im Verhältniss von 1 : 10 bereiteten Salmiaklösung erkennen: es trete keine Rothfärbung ein. Diese Rothfärbung wird am leichtesten hervortreten, wenn man einer, der Salmiak-

---

[1]) Der Salmiak enthält zuweilen kleine Mengen von schwefelsaurem Baryum.

lösung gleichen Menge destillirten Wassers eine gleiche Menge Eisenchloridlösung zusetzt, und man dann diese Färbung mit der in der Salmiaklösung hervorgerufenen vergleicht:

$$6\,NH^4CNS + Fe^2Cl^6 = 6\,NH^4Cl + Fe^2(CNS)^6$$

Schwefelcyanammonium — Eisenchlorid — Chlorammonium — Rhodaneisen

Das Cyanammonium: NH^4CN, wird erkannt, indem man der Salmiaklösung (1 : 10) etwas Eisenvitriol- und Eisenchloridlösung zufügt, dann soviel Natronlauge zugiebt bis die umgeschüttelte Lösung alkalisch reagirt und man schliesslich das Gemisch mit Salzsäure sauer macht. Es trete auch nach längerer Zeit keine blaugrüne, sich allmälig in Gestalt von blauen Flocken — Berlinerblau — absetzende Färbung ein (s. S. 203).

Specifisches Gewicht der Chlorammoniumlösung bei 15° C., nach Gerlach.

Procente NH^4Cl	Specifisches Gewicht	Procente NH^4Cl	Specifisches Gewicht	Procente NH^4Cl	Specifisches Gewicht
1	1,00316	10	1,03081	19	1,05648
2	1,00632	11	1,03370	20	1,05929
3	1,00948	12	1,03658	21	1,06204
4	1,01264	13	1,03947	22	1,06479
5	1,01580	14	1,04325	23	1,06754
6	1,01880	15	1,04524	24	1,07029
7	1,02180	16	1,04805	25	1,07304
8	1,02481	17	1,05086	26	1,07375
9	1,02781	18	1,05367		

Chlorlithium: LiCl. Wasserfreie, an der Luft zerfliessliche, in Alkohol und in einem Gemisch von Alkohol und Aether lösliche Octaëder (Trennung von den übrigen Chloriden). Aus concentrirten Lösungen scheidet es sich unter + 10° mit zwei Molecülen Krystallwasser als $LiCl + 2\,H^2O$ ab.

Chlorrubidium: RbCl. Glasglänzende, luftbeständige, wasserfreie Würfel, die in Wasser und Alkohol leichter löslich sind als das Chlorkalium. Erhitzt schmelzen sie leicht und verflüchtigen sie sich.

Chlorcaesium: CsCl. Wasserfreie, undeutlich ausgebildete, zerfliessliche Würfel, welche leicht schmelzen und sich verflüchtigen. Mit einer salzsauren Lösung von Antimonchlorür giebt das Chlorcäsium zum Unterschiede von den übrigen Chloralkalien eine krystallinische Fällung: Cäsium-Antimonchlorür, $CsCl + SbCl^3$.

2) Bromide.

KBr	$NaBr + 2H^2O$	NH^4Br
Bromkalium	Bromnatrium	Bromammonium

Bromkalium: KBr.

(**K** : 32,78, **Br** : 67,22.)

Syn.: *Kalium bromatum, kalium hydrobromicum, kalium hydrobromatum.*

Geschichtliches. Das Bromkalium ist zuerst im Jahre 1826 von Balard dargestellt worden.

Darstellung. 1 Thl. Eisenfeile oder 1 Thl. Eisenpulver wird in einem Kolben mit 10 Thln. Wasser übergossen und alsdann an einem gut ventilirten Orte, unter Umschütteln, 2 Thle. Brom in kleinen Quantitäten eingetragen. Man wartet mit dem Eintragen einer neuen Portion Broms, bis die anfänglich braun gefärbte Lösung sich wieder vollkommen entfärbt hat:

Fe	$+$	$2Br$	$=$	$FeBr^2$
Eisen		Brom		Eisenbromür
(56)		(160)		(216)

Die auf diese Weise schliesslich erhaltene blassgrüne Auflösung von Eisenbromür wird, ohne zuvor das überschüssige Eisen abzufiltriren, in einer Porcellanschale oder in einem eisernen Kessel zum Sieden erhitzt und hierzu dann unter Umrühren soviel einer Lösung von reinem kohlensaurem Kalium zugefügt, dass die Flüssigkeit schwach alkalisch reagirt (1,75 Thle. Kali carb. pur. in 10 Thln. Wasser gelöst):

$FeBr^2$	$+$	K^2CO^3	$=$	$2KBr$	$+$	$FeCO^3$
Eisenbromür		Kohlensaures Kalium		Bromkalium		Kohlensaures Eisen
(216)		(138)		(238)		

Das ganze Gemisch lässt man alsdann noch einige Zeit kochen, um das zunächst sich abscheidende, schmutziggrüne, voluminöse, kohlensaure Eisen grösstentheils in das compactere, schwarzbraune Eisenoxyduloxyd zu verwandeln. Es geschieht dies unter Entweichen von Kohlensäureanhydrid. Hierauf lässt man absetzen, bringt die klare Flüssigkeit möglichst vollständig auf ein Filter oder auf ein Colatorium, kocht den Eisenrückstand noch einmal mit Wasser aus und befreit ihn schliesslich durch Auswaschen mit heissem destillirtem Wasser vollständig von Bromkalium. Die gesammte Bromkaliumlösung, welche auf diese Weise erhalten wird, ist nach dem Filtriren im Wasserbade zur Krystallisation einzudampfen.

2) In ein beliebiges Quantum von erwärmter, verdünnter, chlorfreier Kalilauge wird unter Umrühren so lange Brom in kleinen Portionen eingetragen, bis die Flüssigkeit eine dauernde blassgelbliche Färbung angenommen hat:

$6KHO$	$+$	$6Br$	$=$	$5KBr$	$+$	$KBrO^3$	$+$	$3H^2O$
(336)		(480)		(595)		(167)		
Kaliumhydroxyd		Brom		Bromkalium		Bromsaures Kalium		Wasser

Die so erhaltene Lösung wird unter Zusatz von etwas gepulverter Holzkohle zur Trockne verdampft ($^1/_{10}$ vom angewendeten Brom) und dann die

Salzmasse behufs Reduction des bromsauren Kaliums in einem Porcellantiegel oder bei grösseren Mengen in einem gusseisernen Gefässe schwach geglüht:

$$KBrO^3 + 3C = KBr + 3CO.$$

Das bromsaure Kalium geht bei schwacher Rothgluth auch ohne Kohlezusatz bereits in Bromkalium über:

$$KBrO^3 = KBr + O^3.$$

Die geglühte Masse ist mit Wasser auszulaugen und die Lösung nach dem Filtriren zur Krystallisation einzudampfen. Die Ausbeute an Bromkalium beträgt der Theorie nach aus 100 Thln. Brom 148,75 Thle. Bromkalium:

$$Br : KBr$$
$$80 : 119 = 100 : x$$
$$x = 148,75.$$

In praxi natürlich etwas weniger.

Eigenschaften. Das Bromkalium krystallisirt in luftbeständigen, farblosen, glänzenden Würfeln, welche bei 15° unter Erzeugung einer starken Temperaturerniedrigung, sich in $1^1/_2$ Thln. Wasser, bei 100° in 1 Thl. Wasser lösen. Nach Kremers löst sich ein Theil Bromkalium bei:

0°	20°	40°	60°	80°	100° in
1,87	1,55	1,34	1,18	1,07	0,98 Theilen Wassers.

In Alkohol löst sich das Bromkalium im Verhältniss von 1 : 180. Das specif. Gew. des Salzes beträgt 2,7 bei 15°. Bei Rothgluthhitze schmilzt das Bromkalium; bei noch höherer Temperatur verflüchtigt sich dasselbe. Die wässerige Lösung desselben ist farb- und geruchlos; sie besitzt neutrale Reaction und einen stechend salzigen Geschmack. Quecksilberoxydul- und Bleisalzlösungen veranlassen weisse Fällungen der entsprechenden Brommetalle; Silberlösung bewirkt einen gelben Niederschlag von Bromsilber, welches sich in Ammoniak nur langsam auflöst. Verdünnte Quecksilberchloridlösung ruft keine Fällung hervor; vermischt man dagegen gesättigte Lösungen von Bromkalium und Quecksilberchlorid, so entsteht ein weisser Niederschlag von Quecksilberbromid: $HgBr^2$. (Unterschied vom Jodkalium.)

Salpetersaures Palladiumoxydul erzeugt in Bromkaliumlösung einen rothbraunen Niederschlag von Palladiumbromür: $PdBr^2$; Palladiumchlorürlösung verursacht keine Fällung.

Platinchlorid scheidet aus Bromkaliumlösung gelbes Kaliumplatinchlorid: K^2PtCl^6, ab. Bei Anwendung von überschüssiger, concentrirter Bromkaliumlösung entsteht ein rother, bromhaltiger Niederschlag: $K^2PtCl^4Br^2$.

Chlorwasser scheidet aus der Lösung des Bromkaliums Brom ab, welches theilweise in der Flüssigkeit mit gelber Farbe gelöst bleibt, theilweise in Gestalt von braunen Dämpfen entweicht. Setzt man Chlorwasser im Ueberschusse zu, so verschwindet die Gelbfärbung wieder, indem farbloses Chlorbrom gebildet wird.

Verdünnte Schwefelsäure und verdünnte Salpetersäure verändern die wässerige Bromkaliumlösung nicht. Concentrirte Schwefelsäure scheidet Brom ab, unter gleichzeitiger Entwicklung von Bromwasserstoff und Schwefligsäureanhydrid. Concentrirte Salpetersäure bewirkt ebenfalls eine Abscheidung von Brom.

Durch Eisenchloridlösung erleidet das Bromkalium, selbst bei 100°, keine Zersetzung. (Unterschied vom Jodkalium.) Uebermangansaure Kaliumlösung wird selbst beim Erwärmen durch Bromkalium nicht verändert.

Prüfung. Die Reinheit des Bromkaliums ergiebt sich ausser durch obige Kennzeichen noch durch folgende Reactionen:

1) Bromsaures Kalium. Die im Verhältniss von 1 : 10 bereitete Bromkaliumlösung nehme nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure bis zur sauren Reaction keine Gelbfärbung von ausgeschiedenem Brom an und lasse dasselbe weder durch den Geruch, noch durch die Gelbfärbung des mit der Flüssigkeit geschüttelten Chloroforms oder Schwefelkohlenstoffs erkennen:

$5KBr$	+	$KBrO^3$	+	$6H^2SO^4$	=	$6KHSO^4$	+	$3H^2O$	+	$6Br$
Bromkalium		Bromsaures Kalium		Schwefelsäure		Saures schwefelsaures Kalium		Wasser		Brom

Auch durch Befeuchten von etwas fein zerriebenem Bromkalium, welches sich auf weissem Porcellan befindet, mit verdünnter Schwefelsäure, lässt sich an der Gelbfärbung die Anwesenheit des bromsauren Kaliums erkennen.

Nach den Versuchen von E. Biltz macht sich der Gehalt an bromsaurem Kalium nach obiger Behandlung in folgender Weise bemerkbar:

1 Proc. $KBrO^3$	: bräunliche Färbung;	Brom exhalirend,
1/10 „ „	: citronengelbe „ ;	starker Bromgeruch,
1/100 „ „	: blassgelbe „ ;	noch wahrnehmbarer Geruch,
1/200 „ „	: sehr blassgelbe „ ;	kein Geruch.
1/300 „ „	: zweifelhafte „ ;	kein Geruch.
1/500 „ „	: keine Färbung mehr;	kein Geruch.

2) Kohlensaures Kalium. Das Bromkalium besitze neutrale oder doch nur äusserst schwach alkalische Reaction. Dieselbe wird am geeignetsten ermittelt, indem man auf einen mit Wasser befeuchteten Streifen empfindlichen rothen Lackmuspapiers ein Körnchen Bromkalium legt. Er wird sich dann bei Gegenwart von kohlensaurem Alkali entweder sofort oder nach einiger Zeit um dasselbe herum ein mehr oder minder intensiv blau gefärbter Fleck bilden. Nach den Versuchen von E. Biltz zeigen sich die verschiedenen Mengen von beigemengtem kohlensaurem Kalium in folgender Weise hierbei an:

1/20 Proc. K^2CO^3	: nach langer Zeit kaum bemerkbar blau,
1/10 „ „	: nach längerer Zeit violett-blau,
1/5 „ „	: sogleich violett-blau,
1/2 „ „	: sogleich blau,
1 „ „	: sogleich stark blau.

3) Schwefelsaures Kalium. Die mit Salzsäure versetzte Lösung (1 : 10) werde durch Chlorbaryumlösung, auch bei längerer Aufbewahrung, nicht getrübt.

4) Jodkalium.

a. Die wässerige Lösung des Bromkaliums (1 : 20) werde mit 1 bis 2 Tropfen rauchender Salpetersäure und mit etwas Chloroform oder Schwefelkohlenstoff

versetzt. Es mache sich nach dem Umschütteln keine violett-rothe Färbung des Chloroforms oder des Schwefelkohlenstoffs, in Folge einer Ausscheidung von Jod, bemerkbar.

b. Die Bromkaliumlösung (1 : 20) werde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, mit etwas Stärkekleister und einigen Tropfen salpetrigsaurer Kaliumlösung versetzt. Es trete keine Blaufärbung — Jodstärke — ein.

c. Die Bromkaliumlösung (1 : 10) werde mit etwas Stärkekleister gemischt und alsdann dieselbe in einer dünnen Schicht auf einer weissen Porcellanplatte — Schale oder Untersatz — ausgebreitet. Betupft man dann dieselbe mit einem Glasstabe, welchen man in concentrirte Schwefelsäure eingetaucht hat, so treten bei Anwesenheit von Jodkalium um die betupften Stellen blaue Ringe — Jodstärke — auf.

5) Chlorkalium. 3,0 Bromkalium werden mit 3,0 rothem chromsaurem Kalium (letzteres muss jedoch frei von Chlorkalium sein, darf also durch salpetersaures Silber in stark salpetersaurer, etwas erwärmter Lösung nicht getrübt werden) innig gemischt. Das Gemenge wird hierauf in eine kleine, tubulirte, mit langem Halse versehene Retorte gebracht und mit 10,0 reiner, concentrirter Schwefelsäure übergossen. Nachdem der Tubus mit einem Glasstopfen verschlossen und an den Retortenhals eine etwas Wasser enthaltende Vorlage angepasst worden ist, erwärmt man die Retorte und destillirt soviel als möglich über. Die Vorlage ist durch kaltes Wasser zu kühlen. Mischt man dann das Destillat mit überschüssigem Ammoniak, so muss bei Abwesenheit von Chlorkalium die Flüssigkeit vollkommen farblos erscheinen; anderenfalls ist sie mehr oder minder gelb gefärbt. Letztere Färbung tritt noch mehr hervor, wenn man das erkaltete ammoniakalische Destillat mit Essigsäure sauer macht:

$$6\,KBr + K^2Cr^2O^7 + 11\,H^2SO^4$$

Bromkalium, Dichromsaures Kalium, Schwefelsäure

$$= 8\,KHSO^4 + Cr^2(SO^4)^3 + 7\,H^2O + 6\,Br$$

Saures schwefelsaures Kalium, Schwefelsaures Chromoxyd, Wasser, Brom.

$$4\,KCl + K^2Cr^2O^7 + 6\,H^2SO^4$$

Chlorkalium, Dichromsaures Kalium, Schwefelsäure

$$= 2\,CrO^2Cl^2 + 6\,KHSO^4 + 3\,H^2O$$

Chlorchromsäure, Saures schwefelsaures Kalium, Wasser

Während das entwickelte Brom sich in Ammoniak farblos löst, liefert die Chlorchromsäure gelb gefärbtes chromsaures Ammonium (s. S. 165).

Da das Bromkalium des Handels jedoch stets kleinere oder grössere Mengen von Chlorkalium enthält, so wird obige Reaction auch stets ein positives Resultat und zwar schon bei den kleinsten Verunreinigungen damit liefern. Um daher ein Urtheil über die Menge des vorhandenen Chlorkaliums zu gewinnen, empfiehlt sich eine maassanalytische Bestimmung desselben mittelst Normalsilberlösung (17,0 $AgNO^3$ im Liter, s. S. 114).

Nach den Gleichungen:

$AgNO^3$	+	KBr	=	$AgBr$	+	KNO^3
Salpetersaures Silber		Bromkalium		Bromsilber		Salpetersaures Kalium
(170)		(119)				

$AgNO^3$	+	KCl	=	$AgCl$	+	KNO^3
Salpetersaures Silber		Chlorkalium		Chlorsilber		Salpetersaures Kalium
(170)		(74,5)				

fällen 119 Thle. Bromkalium 170 Thle. salpetersaures Silber, es genügen aber schon 74,5 Thle. Chlorkalium, um dieselbe Menge salpetersaures Silber zu fällen. Ist daher ein Bromkalium mit Chlorkalium verunreinigt, so muss bei Anwendung einer bestimmten Menge desselben die Quantität des zur Fällung erforderlichen salpetersauren Silbers sich erhöhen und zwar um so mehr, je mehr Chlorkalium vorhanden ist. Aus diesem Mehrverbrauche an salpetersaurem Silber lässt sich die Menge des Chlorkaliums berechnen.

Die Ausführung der Bestimmung geschieht in folgender Weise: Circa 4,0 zerriebenes Bromkalium werden bei 100° vollständig ausgetrocknet, hiervon dann genau 3,0 abgewogen, diese in Wasser gelöst und die Lösung auf 100 ccm verdünnt. Von dieser Lösung sind 10 ccm (= 0,3 KBr) mittelst einer Pipette abzumessen, in ein Becherglas zu bringen, mit circa 100 ccm Wasser zu verdünnen und mit obiger Normalsilberlösung, nach Zusatz von einigen Tropfen chromsaurer Kaliumlösung, bis zur bleibenden schwachen Rothfärbung (s. S. 115) zu titriren.

Da die Silberlösung 17,0 $AgNO^3$ im Liter enthält, so entspricht nach obiger Gleichung 1 ccm derselben 0,0119 g KBr. War daher das getrocknete Bromkalium rein, d. h. frei von fremden Salzen und von Chlorkalium, so werden die zur Titration angewendeten 0,3 g genau 25,21 ccm obiger Silberlösung zur Ausfällung erfordern:

$$0{,}0119 : 1 = 0{,}3 : x;\ x = 25{,}21.$$

Enthielt das Bromkalium fremde Salze (schwefelsaures-, salpetersaures Kalium), so wird schon weniger Silberlösung zur Ausfällung genügen; enthielt es dagegen Chlorkalium, so wird eine grössere Menge davon erforderlich sein. Unter Anwendung obiger Mengenverhältnisse wird:

Bromkalium	mit	1	Proc.	Chlorkalium	25,36 ccm	Silberlösung
„	„	2	„	„	25,51 „	„
„	„	3	„	„	25,66 „	„
„	„	4	„	„	25,81 „	„
„	„	5	„	„	25,96 „	„
„	„	6	„	„	26,11 „	„
„	„	7	„	„	26,26 „	„
„	„	8	„	„	26,41 „	„
„	„	9	„	„	26,56 „	„
„	„	10	„	„	26,71 „	„
„	„	15	„	„	27,47 „	„
„	„	20	„	„	28,22 „	„

erfordern.

Ein Gehalt von 3 Proc. Chlorkalium dürfte zu gestatten sein.

6) Salpetersaures Kalium oder Natrium. Das Bromkalium werde im Verhältniss von 1 : 20 in verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) gelöst und die

Lösung in einem Kölbchen gekocht. Es trete alsdann keine durch freies Brom bewirkte Braunfärbung ein, bedingt durch die aus dem Salpeter gebildete Salpetersäure. Ein Gehalt an bromsaurem Kalium veranlasst eine gleiche Reaction, jedoch wird sie bei Anwesenheit von Salpeter ungleich stärker ausfallen.

Specifisches Gewicht der wässerigen Bromkaliumlösung bei 19,5°, nach Kremers:

Proc. KBr:	5	10	15	20	25	30	35	40	45
Specif. Gew.:	1,037	1,075	1,116	1,159	1,207	1,256	1,309	1,366	1,430

Bromnatrium: $NaBr + 2H^2O$. Das Bromnatrium wird entsprechend dem Bromkalium bereitet, indem man die correspondirenden Natriumverbindungen zur Anwendung bringt. Dasselbe krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur in monoklinen Säulen, die zwei Molecüle Krystallwasser enthalten; über 30° scheidet sich das Salz in wasserfreien Würfeln aus.

Bromammonium: NH^4Br. Dieses Salz lässt sich leicht erhalten durch Sättigung von Bromwasserstoffsäure mit wässerigem Ammoniak und Eindampfen der Lösung unter Zusatz einer kleinen Menge überschüssigen Ammoniaks. Auch durch Eintragen von Brom in überschüssiges wässeriges Ammoniak und Eindampfen der ammoniakalischen Lösung, kann dasselbe leicht dargestellt werden. In letzterem Falle enthält das Bromammonium kleine Mengen einer sauerstoffhaltigen Verbindung des Broms. Um dieselbe zu entfernen, löse man das Salz nochmals in Wasser, füge Schwefelwasserstoffwasser im Ueberschuss zu und erwärme. Die geruchlose, erkaltete Flüssigkeit werde sodann filtrirt und unter Zusatz von etwas Ammoniak eingedampft.

Das Bromammonium bildet farblose, leicht lösliche, sublimirbare, säulenförmige Krystalle, welche sich an der Luft gelb färben. Das Salz sei farblos und vollkommen flüchtig. Die wässerige Lösung (1 : 10) färbe sich durch verdünnte Schwefelsäure nicht braun — bromsaures Salz.

Bromrubidium: RbBr, hat grosse Aehnlichkeit mit dem Bromkalium. Wasserfreie, glänzende, luftbeständige Würfel.

3) Jodide.

KJ	$NaJ + 2H^2O$	NH^4J
Jodkalium	Jodnatrium	Jodammonium

Jodkalium: KJ.

(K : 23,49, J : 76,51.)

Syn.: *Kalium jodatum, kalium hydrojodicum, kalium hydrojodatum.*

Geschichtliches. Das Jodkalium ist vor etwa 50 Jahren von D. Coindet in den Arzneischatz eingeführt worden.

Darstellung:

1) In einer geräumigen Porcellanschale oder in einem eisernen Kessel übergiesst man 1 Thl. Eisenfeile oder 1 Thl. Eisenpulver mit der 8fachen Menge destillirten Wassers und trägt unter Umrühren 3 Thle. Jod in kleinen Portionen ein. Das Jod löst sich unter Entwickelung von Wärme in Gestalt von Eisenjodür auf:

Fe	+	2 J	=	Fe J²
(56)		(254)		(310)
Eisen		Jod		Eisenjodür

$$Fe + 2J = FeJ^2$$

Die schliesslich resultirende, blassgrün gefärbte Eisenjodürlösung wird nach dem Absetzen von dem ungelöst gebliebenen Eisen abfiltrirt, der Rückstand mit etwas Wasser ausgewaschen und sodann in der farblosen Flüssigkeit noch 1 Thl. Jod aufgelöst:

$$3\,FeJ^2 + J^2 = Fe^3J^8$$

(930) Eisenjodür — (254) Jod — (1184) Eisenjodürjodid

Alsdann bringt man in der zur Darstellung des Eisenjodürs benutzten Porcellanschale oder in dem dazu verwendeten eisernen Kessel eine Lösung von 2,2 Thln. trocknen, reinen kohlensauren Kaliums, oder von 3,2 Thln. sauren kohlensauren Kaliums in 10 bis 12 Thln. destillirten Wassers zum Kochen und giesst in dieselbe die in obiger Weise erhaltene, klare braune Lösung von Eisenjodürjodid, unter Umrühren, in einem dünnen Strahle ein. Man prüft sodann die Flüssigkeit mit Lackmuspapier, ob sie schwach alkalisch ist, anderenfalls fügt man noch eine kleine Menge kohlensaurer Kaliumlösung zu. Nachdem die Mischung noch einige Minuten im Kochen erhalten worden ist, lässt man absetzen, colirt die klare Flüssigkeit von dem Eisenoxyduloxyd ab und kocht letzteres noch einige Male mit Wasser aus, um es schliesslich auf einem Colatorium zu sammeln und es noch vollständig mit Wasser auszuwaschen:

$$Fe^3J^8 + 4\,K^2CO^3 + x\,H^2O$$

(1184) Eisenjodürjodid — (552) Kohlensaures Kalium — Wasser

$$= 8\,KJ + 4\,CO^2 + Fe^3O^4 + x\,H^2O.$$

(1328) Jodkalium — Kohlensäureanhydrid — Eisenoxyduloxydhydrat

$$Fe^3J^8 + 8\,KHCO^3 + x\,H^2O$$

(1184) Eisenjodürjodid — (800) Saures kohlensaures Kalium — Wasser

$$= 8\,KJ + 8\,CO^2 + Fe^3O^4 + x\,H^2O$$

(1328) Jodkalium — Kohlensäureanhydrid — Eisenoxyduloxydhydrat

Stellt man nur eine kleine Menge von Jodkalium dar, so kann zur Gewinnung des Eisenjodürs ein Glaskolben, zur Fällung mit kohlensaurem Kalium eine Porcellanschale oder ein Becherglas und zum Sammeln des Eisenoxyduloxyds ein Trichter mit Filter benutzt werden. Das gebildete Eisenoxyduloxyd kann nach dem sorgfältigen Auswaschen zur Darstellung von Eisenchlorid oder anderer Eisenoxydpräparate Verwendung finden.

Die so gewonnenen Lösungen von Jodkalium sind, nachdem sie mit einander gemischt und dann filtrirt worden sind, im Wasser- oder Sandbade in einer flachen Porcellanschale bis zur Salzhaut einzudampfen und dann langsam erkalten zu lassen.

2) In ein beliebiges Quantum möglichst frisch bereiteter, chlorfreier Kalilauge, welche zuvor mit etwas Wasser verdünnt und erwärmt worden ist, wird Jod so lange in kleinen Portionen eingetragen, bis die Flüssigkeit dauernd gelb gefärbt ist:

$6\,KOH$	+	$6\,J$	=	$5\,KJ$	+	KJO^3	+	$3\,H^2O$
(336)		(762)		(830)		(214)		
Kalium-hydroxyd		Jod		Jodkalium		Jodsaures Kalium		Wasser

Um das mitgebildete jodsaure Kalium in Jodkalium zu verwandeln, dampft man die Flüssigkeit nach Zusatz von etwas feinem Kohlenpulver (ungefähr $^1/_{10}$ vom angewendeten Jod) zur Trockne ein und erhitzt dann den vollkommen trockenen und gleichmässig gemischten Rückstand in einem Porcellan- oder in einem hessischen Tiegel, bei grösseren Mengen in einem gusseisernen Gefässe (Grapen). Die Zersetzung des jodsauren Kaliums findet schon bei ganz schwachem Glühen, unter lebhaftem Verglimmen der Kohle, statt:

KJO^3	+	$3\,C$	=	KJ	+	$3\,CO$
Jodsaures Kalium		Kohle		Jod-kalium		Kohlenoxyd

Die Salzmasse ist alsdann in Wasser zu lösen und die Lösung nach dem Filtriren zur Salzhaut einzudampfen.

Die nach der Methode 1 oder 2 erzeugten Jodkaliumkrystalle werden, nachdem die Flüssigkeit 24 Stunden gestanden hat, auf einem Trichter gesammelt und nach dem vollständigen Abtropfen zwischen Fliesspapier getrocknet. Aus der Mutterlauge kann durch Eindampfen, je nach der Menge des in Arbeit genommenen Materiales noch eine zweite und dritte Krystallisation erzielt werden.

Die letzten Mutterlaugen können bis zur nächsten Darstellung von Jodkalium aufgehoben werden oder nach der Neutralisation mit etwas Salzsäure zur Darstellung von Quecksilberjodid Verwendung finden. Wollte man aus derselben das Jod wieder abscheiden, so könnte dies durch Destillation mit einer entsprechenden Menge Eisenchloridlösung geschehen (s. S. 197, 198).

Die theoretische Ausbeute an Jodkalium beträgt aus 100 Thln. Jod 130,7 Thle.:

$$\underset{127}{J} : \underset{166}{KJ} = 100 : x,$$

$$x = 130,7;$$

in praxi vielleicht 120 bis 125 Thle.

Eigenschaften. Das Jodkalium bildet grosse, farblose, gewöhnlich undurchsichtige, luftbeständige Würfel, ohne Wassergehalt. Aus reinen, neutralen Lösungen scheidet sich das Salz in durchsichtigen Würfeln aus, wogegen aus alkalischen Laugen sich leicht matte, undurchsichtige Krystalle derselben Form bilden. Das Jodkalium besitzt einen scharf salzigen Geschmack. Das specif. Gew. beträgt 2,9 bis 3,0 bei 15^0. Das Jodkalium löst bei gewöhnlicher Temperatur sich schon in $^3/_4$ seines Gewichtes Wasser zu einer farblosen, in reinem Zustande neutral reagirenden Flüssigkeit. Nach Kremers bedarf 1 Thl. Jodkalium zur Lösung

bei	0^0	20^0	40^0	60^0	80^0	100^0	
	0,79	0,70	0,63	0,57	0,53	0,51	Thle. Wassers.

In Alkohol ist das Jodkalium im Verhältniss von 1 : 6 löslich. Absoluter Alkohol nimmt wenig davon auf. Erhitzt schmilzt das Jodkalium bei Glühhitze und verflüchtigt sich allmälig bei noch höherer Temperatur.

Die wässerige Lösung des Jodkaliums löst Jod in beträchtlicher Menge auf und zwar um so reichlicher, je concentrirter dieselbe ist. So nimmt z. B. eine Lösung von 1 Mol. Jodkalium (166 Thle.) in 332 Thln. Wassers 2 Atome Jod (254 Thle.) auf zu einer schwarzbraunen Flüssigkeit, aus welcher durch Zusatz von Wasser die Hälfte des aufgenommenen Jods (1 Atom) krystallinisch wieder abgeschieden wird. Erstere Lösung scheint Dreifach-Jodkalium, Kaliumtrijodid: KJ^3, letztere Zweifach-Jodkalium, Kaliumdijodid: KJ^2, zu enthalten.

Alkoholische Jodkaliumlösung nimmt ebenfalls Jod, unter Bildung von Dreifach-Jodkalium, auf.

Schüttelt man eine gesättigte Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff mit einer wässerigen oder alkoholischen Jodkaliumlösung, so wird derselben leicht alles Jod entzogen, dagegen giebt eine wässerige Jod-Jodkaliumlösung an Schwefelkohlenstoff nur sehr allmälig, eine alkoholische Jod-Jodkaliumlösung kein oder doch nur Spuren von Jod ab.

Ozon und Wasserstoffsuperoxyd, letzteres nur allmälig, scheiden aus wässeriger Jodkaliumlösung Jod ab, unter gleichzeitiger Bildung von Kaliumhydroxyd (alkalische Reaction). Trocknes Ozon wirkt auf trocknes Jodkalium nicht ein.

An sehr feuchter Luft zerfliesst das Jodkalium. Licht und Luft veranlassen allmälig eine Gelbfärbung in Folge einer geringen Abscheidung von Jod.

Chlorwasser, Bromwasser, rauchende Salpetersäure, Platinchlorid, Eisenchlorid, schwefelsaures Eisenoxyd, Chromsäure, concentrirte Schwefelsäure, sowie salpetrigsaure Salze bei Gegenwart von freier Schwefelsäure scheiden aus der wässerigen Lösung des Jodkaliums freies Jod ab. Dasselbe färbt die Flüssigkeit braun und kann ferner durch Schütteln mit Schwefelkohlenstoff oder Chloroform — violett-rothe Färbung —, oder durch Zusatz von Stärkekleister — Blaufärbung — erkannt werden. Verdünnte Säuren verändern das Jodkalium in wässeriger Lösung nicht. Enthält dasselbe dagegen jodsaures Kalium, so findet sofort eine Abscheidung von Jod statt.

Uebermangansaures Kalium führt selbst in verdünnter Lösung das Jodkalium in jodsaures Kalium über.

Salpetersaures Silberoxyd veranlasst in wässeriger Jodkaliumlösung einen käsigen, gelben Niederschlag von Jodsilber: AgJ, welcher in Ammoniak unlöslich ist; essigsaures Blei fällt gelbes Jodblei: PbJ^2; Quecksilberchlorid fällt scharlachrothes Quecksilberjodid: HgJ^2; salpetersaures Palladium oder Chlorpalladium fällen schwarzes Palladiumjodür: PdJ^2.

Prüfung. Die Krystalle des Jodkaliums seien vollkommen farblos und trocken; an der Luft liegend, werden sie nicht feucht (kohlensaures Kalium). In Alkohol (90 bis 91 Proc.) sei das Jodkalium vollständig im Verhältniss von 1 : 6

oder 1 : 7 löslich; ein grösserer Gehalt an Chlorkalium, kohlensaurem- oder schwefelsaurem Kalium würde sich durch eine Trübung bemerkbar machen.

1) Kohlensaures Kalium. Die wässerige Lösung (1 : 20) werde durch Vermischen mit einem gleichen Volumen Kalkwassers nicht getrübt. Durch diese Reaction — Bildung von kohlensaurem Calcium — ist jedoch nur ein Gehalt von 1 Proc. K^2CO^3 zu ermitteln, wogegen in einem normalen Jodkalium nur Spuren davon vorhanden sind. Letztere erkennt man durch die stärkere oder geringere Färbung von rothem Lackmuspapier (s. *Kalium bromatum*).

2) Jodsaures Kalium. Die wässerige Lösung (1 : 20) erleide weder durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure eine Gelbfärbung, noch veranlasse ein weiterer Zusatz von Stärkekleister eine Blaufärbung:

$5KJ$	$+ KJO^3$	$+ 6H^2SO^4$	$= 6KHSO^4$	$+ 6J$	$+ 3H^2O$
Jodkalium	Jodsaures Kalium	Schwefelsäure	Saures schwefelsaures Kalium	Jod	Wasser

Nach den Versuchen von E. Biltz gestaltet sich die Empfindlichkeit dieser beiden Reactionen in folgender Weise:

Gehalt an KJO^3	verdünnte Schwefelsäure	Stärkekleister und verdünnte Schwefelsäure
1 Proc.	rothbraune Färbung	undurchsichtig violettschwarz
½ „	braungelbe „	undurchsichtig violettschwarz
⅓ „	bräunlich gelbe „	undurchsichtig violettschwarz
⅕ „	rein gelbe „	undurchsichtig violettschwarz
1/10 „	sehr blassgelbe „	undurchsichtig violettschwarz
1/100 „	sehr sichtbar gelbliche „	stark violett gefärbt
1/500 „	?	schwache, aber noch deutliche Färbung
1/1000 „	?	?

3) Schwefelsaures Salz. Die wässerige Lösung (1 : 20) werde durch Zusatz salzsäurehaltiger Chlorbaryumlösung, auch nach längerer Zeit, nicht getrübt.

4) Chlorkalium, Bromkalium. Zu der wässerigen Lösung (1 : 20) wird solange salpetersaure Silberlösung gesetzt, als durch weiteren Zusatz noch eine Fällung entsteht, der gelbe Niederschlag alsdann abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen und mit Ammoniakflüssigkeit digerirt. Das Jodsilber bleibt hierbei ungelöst, während Chlor- und Bromsilber in Lösung gehen. Uebersättigt man daher das ammoniakalische Filtrat mit Salpetersäure, so findet eine Abscheidung dieser beiden letzteren Verbindungen statt. Gutes Jodkalium liefert hierbei nur eine weissliche Opalisirung, aber keinen Niederschlag. Die Anwesenheit von Bromkalium würde sich durch die Gelbfärbung des auf Zusatz von Salpetersäure entstehenden Niederschlages kennzeichnen. Die Fällung mit salpetersaurer Silberlösung kann auch gleich in einer Auflösung des Jodkaliums in Salmiakgeist (1 : 10) geschehen und dann das Filtrat nach dem Umschütteln mit Salpetersäure geprüft werden.

5) Salpetersaures Natrium. Die mit Stärkekleister versetzte Lösung des Jodkaliums (1 : 20) wird in ein Reagenzglas, in welchem aus Zink und Salzsäure eine lebhafte Wasserstoffentwicklung stattfindet, gegossen. Ist das Präparat frei von $NaNO^3$, so findet stundenlang keine Veränderung statt, im anderen Falle wird die Flüssigkeit bald rothviolett gefärbt, indem der Wasserstoff einen Theil der Salpetersäure zu salpetriger Säure reducirt und diese dann Jod frei macht. Das Jodkalium ist jedoch zuvor auf seine Reinheit von jodsaurem Kalium zu prüfen. Sollte dieses vorhanden sein, so ist die wässerige

Lösung mit schwefelsaurer Silberlösung auszufällen und das Filtrat dann mit Schwefelsäure und schwefelsaurem Eisenoxydul auf Salpetersäure zu prüfen (s. Salpetersäurereaction s. S. 233).

6) Eisen. Ferrocyankalium verursache in der wässerigen Jodkaliumlösung (1 : 20) keine bläuliche Färbung.

7) Blei. Die wässerige Jodkaliumlösung (1 : 20) erleide durch Sättigung mit Schwefelwasserstoff keine Braunfärbung.

8) Jodnatrium. Ein Körnchen zerriebenes Jodkalium veranlasse beim Einführen mittelst eines Platindrahtes in die Flamme keine Gelbfärbung, sondern zeige die violettrothe Kaliumfärbung.

Specifisches Gewicht der Jodkaliumlösung bei 19,5^0 nach Kremers:

Proc. KJ:	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
Spec. Gew.:	1,038	1,078	1,120	1,166	1,218	1,271	1,331	1,396	1,469	1,546

Jodnatrium: $NaJ + 2H^2O$. Dasselbe wird entsprechend dem Jodkalium dargestellt. Bei gewöhnlicher Temperatur scheidet es sich in farblosen monoklinen Krystallen, welche 2 Molecüle Krystallwasssr enthalten, ab; über 40^0 krystallisirt es in wasserfreien Würfeln. Die Krystalle lösen sich leicht in Wasser und Alkohol auf. Beim Aufbewahren an der Luft erleiden dieselben unter Abscheidung von Jod eine theilweise Zersetzung.

Jodammonium: NH^4J. Diese Verbindung wird am geeignetsten bereitet durch Wechselzersetzung von Jodkalium und schwefelsaurem Ammonium. Zu diesem Behufe vermischt man die möglichst concentrirten Lösungen von 33 Thln. trocknem Jodkalium und 13 Thln. trocknem schwefelsaurem Ammonium, fügt dann das doppelte Volum Alkohols zu und lässt das Gemisch 24 Stunden stehen:

$$2KJ + (NH^4)^2SO^4 = 2NH^4J + K^2SO^4$$

Jodkalium — Schwefelsaures Ammonium — Jodammonium — Schwefelsaures Kalium

Die Lösung des gebildeten Jodammoniums ist alsdann von dem ausgeschiedenen schwefelsauren Kalium abzufiltriren und im Wasserbade unter Zusatz von etwas Ammoniakflüssigkeit oder einer kleinen Menge zerriebenen kohlensauren Ammoniums zur Trockne zu verdampfen. Das auf diese Weise gewonnene Jodammonium bildet ein weisses, krystallinisches, in Wasser und Alkohol leicht lösliches Pulver. Das Salz krystallisirt in Würfeln, welche unter Gelbfärbung an der Luft zerfliessen.

Es werde in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt.

Das zur medicinischen Anwendung gelangende Präparat sei vollkommen farblos. Ein gelb gefärbtes Salz ist zu verwerfen. Das bei der Aufbewahrung gelb gewordene Jodammonium kann leicht in folgender Weise regenerirt werden: Die Lösung des betreffenden Präparates werde mit Schwefelammonium bis zur Farblosigkeit versetzt, der ausgeschiedene Schwefel abfiltrirt und die wässerige Lösung, nach Zusatz von etwas Ammoniakflüssigkeit, rasch im Wasserbade zur Trockne verdampft.

4) Fluoride.

Die Fluorverbindungen der Alkalimetalle werden durch Neutralisation der kohlensauren Salze oder der Hydroxyde mit Flusssäure bereitet.

c. Sauerstoff- und Sauerstoff-Wasserstoffverbindungen der Alkalimetalle.

1) Oxyde.

Die normalen Oxyde der fünf Elemente der Gruppe der Alkalimetalle sind nach der allgemeinen Formel M^2O (M = einwerthiges Alkalimetall) zusammengesetzt. Im reinen Zustande sind dieselben wenig bekannt. Sie entstehen neben Verbindungen mit höherem Sauerstoffgehalte — Superoxyden — beim Erhitzen der Metalle in trockner Luft oder im trocknen Sauerstoffe. Sie werden ferner erhalten durch Erhitzen der salpetersauren Salze auf eine sehr hohe Temperatur.

Das Kaliumoxyd: K^2O, und das Natriumoxyd: Na^2O, lassen sich auch darstellen durch Erhitzen der Hydroxyde mit den Metallen in äquivalenten Mengenverhältnissen:

$$KOH + K = K^2O + H.$$

2) Hydroxyde.

KOH	$NaOH$	NH^4OH*)
Kaliumhydroxyd	Natriumhydroxyd	Ammoniumhydroxyd

Kaliumhydroxyd: KOH.

(K : 69,64, O : 28,58, H : 1,78) oder (K^2O : 83,93, H^2O : 16,07).

Syn.: *Kali hydricum, kali causticum, lapis causticus chirurgorum*, Kaliumoxydhydrat, Kaliumhydrat, Kalihydrat, Aetzkali.

Geschichtliches. Das Kaliumhydroxyd scheint im mehr oder minder reinen Zustande schon im 8. Jahrhundert von Geber bereitet worden zu sein. Nachdem es längere Zeit als ein Element betrachtet worden war, wies erst Davy die zusammengesetzte Natur desselben nach, indem er daraus 1807 das Kalium isolirte.

Darstellung. Der gewöhnliche Weg der Gewinnung von Kaliumhydroxyd besteht darin, dass man kohlensaures Kalium und Aetzkalk bei Gegenwart einer genügenden Menge Wassers in Wechselwirkung treten lässt:

$$K^2CO^3 + Ca(OH)^2 = 2KOH + CaCO^3$$

K^2CO^3	+	$Ca(OH)^2$	=	$2KOH$	+	$CaCO^3$
Kohlensaures Kalium		Calciumhydroxyd		Kaliumhydroxyd		Kohlensaures Calcium

Zu diesem Behufe lässt man 3 Thle. guten Aetzkalks durch Befeuchten mit wenig Wasser zerfallen, rührt dann das feine Pulver mit 10 Thln. Wassers

*) Nur in Lösung bekannt.

zu einem gleichmässigen Breie an und trägt denselben in kleinen Portionen in eine Lösung von 4 Thln. kohlensauren Kaliums (*Kalium carbonic. depurat.*) in der 15- bis 20 fachen Menge Wassers, welche man in einem blanken eisernen Kessel oder in einem gusseisernen Grapen zum Sieden erhitzt hat, ein. Das Gemisch erhält man alsdann so lange im Kochen — 5 bis 10 Minuten — bis eine herausgenommene Probe der Flüssigkeit, nach dem Filtriren, beim Eintröpfeln in verdünnte Salzsäure kein Aufbrausen mehr bewirkt. Hierauf kocht man die Lauge unter Ergänzung des verdampfenden Wassers noch eine kurze Zeit, um das gebildete kohlensaure Calcium compacter zu machen. Schliesslich lässt man die Flüssigkeit in dem Kessel, in dem man die Operation vorgenommen hat, absetzen. Der Kessel ist zu diesem Behufe mit einem gut schliessenden Deckel zu versehen. Nach Verlauf einiger Stunden zieht man die Lauge mittelst eines Hebers[1]) klar ab, rührt den im Kessel zurückgebliebenen Bodensatz nochmals mit siedendem Wasser an oder kocht ihn damit auf, lässt wiederum absetzen und zieht alsdann diese zweite schwächere Lauge ebenfalls klar ab.

Je nach der Reinheit, welche das darzustellende Kaliumhydroxyd erlangen soll, wird man entweder rohes, gereinigtes oder ganz reines kohlensaures Kalium anwenden. In letzterem Falle benutzt man an Stelle des gewöhnlichen Aetzkalkes gebrannten Marmor und nimmt die Operation in einem Silberkessel vor.

Die Lösung des kohlensauren Kaliums darf in 10 bis 12 Thln. Wasser nicht mehr als 1 Thl. K^2CO^3 enthalten, weil anderenfalls eine Rückzersetzung zwischen dem gebildeten Kaliumhydroxyd und dem kohlensauren Calcium stattfindet:

$$2\,KHO + CaCO^3 = K^2CO^3 + Ca(OH)^2.$$

Da die Lauge mit grosser Begierde Kohlensäure anzieht, so ist sie bei dem Absetzenlassen sorgfältig zu verschliessen und sind aus demselben Grunde Filtrationen möglichst zu vermeiden.

Die in vorstehend beschriebener Weise dargestellte verdünnte Kalilauge wird behufs weiterer Concentration in einem blanken eisernen oder besser in einem silbernen Kessel möglichst schnell soweit eingedampft, bis eine erkaltete Probe das specif. Gew. 1,34 besitzt oder 100 ccm davon nach dem Abkühlen 133,3 g wiegen. Man lässt hierauf die Lauge etwas erkalten und giesst sie dann in eine gut verschliessbare, vorher genügend angewärmte Flasche. Die so gewonnene concentrirte Lauge ist einige Tage lang an einem kühlen Orte aufzubewahren, um hierdurch einestheils eine vollständige Klärung, anderentheils eine Abscheidung der noch gelösten, aus dem angewendeten kohlensauren Kalium stammenden, fremden Salze — Chlorkalium, schwefelsaures Kalium etc. — zu bewirken. Schliesslich bringt man die Lauge mittelst eines Glashebers in die dazu bestimmten Gefässe, welche durch Kautschukstopfen oder durch Glasstopfen, die mit Paraffin überzogen sind, gut zu verschliessen sind.

Eine derartig bereitete Lösung von Kaliumhydroxyd ist als *Liquor kali caustici* im Gebrauch. Dieselbe sei eine klare, farblose oder doch nur sehr wenig gelblich gefärbte, stark ätzende Flüssigkeit vom specif. Gew. 1,330 bis 1,334, entsprechend einem Gehalte von 1 Thl. festem Kaliumhydroxyd: KOH, in 3 Thln. der Lauge.

Kali causticum siccum. Um die Auflösung des Kaliumhydroxyds in festes trockenes Aetzkali, *Kali causticum siccum*, zu verwandeln, dampft man die-

---

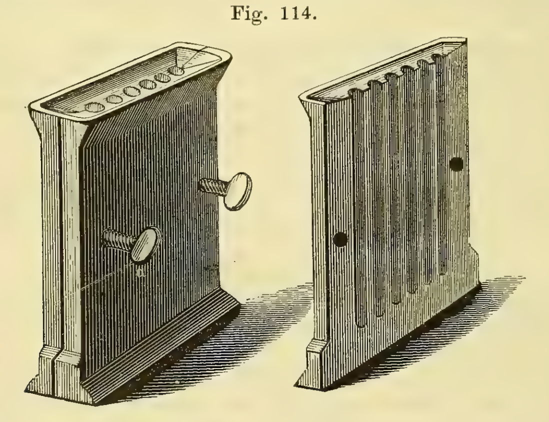
[1]) Man bedient sich hierzu am geeignetsten eines sogenannten Giftthebers (Fig. 62).

selbe in einem Silberkessel unter Umrühren mit einem Silberspatel soweit ein, bis ein herausgenommener Tropfen auf kaltem Porcellan erstarrt. Man nimmt alsdann den Silberkessel vom Feuer ab, rührt den Inhalt um, bis er erstarrt ist und füllt das auf diese Weise resultirende grobe Pulver sofort in wohl verschliessbare, trockne, zuvor etwas erwärmte Gefässe ein.

Das derartig dargestellte Präparat: *Kali causticum siccum*, ist ein weisses, grobkörniges Pulver, welches noch 7 bis 8 Proc. Wasser enthält.

Kali causticum fusum. Das reine, wasserfreie Kaliumhydroxyd wird erhalten, wenn das Eindampfen der Kalilauge im Silberkessel soweit fortgesetzt wird, bis der Inhalt des Kessels bei einer der Glühhitze nahen Temperatur ölartig ruhig schmilzt und weisse, ätzende Dämpfe von Kaliumhydroxyd auszustossen beginnt. Die auf diese Weise erhaltene, wasserfreie, feurig flüssige Masse wird alsdann entweder in eiserne, innen versilberte Formen gegossen

Fig. 114.



(Fig. 114) und so in federkieldicken Stengeln erhalten: *Kali causticum in baculis s. lapis causticus chirurgorum*, oder man giesst dieselbe auf einem Metallblech aus und zerschlägt nach dem Erkalten die Masse in Stücke: *Kali causticum fusum in frustulis.* Beide Präparate müssen sofort nach dem Erstarren in trockne, warme Gefässe gebracht und dann sorgfältig verschlossen werden.

Das in vorstehender Weise bereitete Kaliumhydroxyd enthält stets, wenn es nicht aus reinem kohlensaurem Kalium und gebranntem Marmor in einer Silberschale bereitet wurde, neben kleinen Mengen von kohlensaurem Kalium — letztere sind auch in dem reinen Präparate enthalten — je nach der Beschaffenheit der zur Darstellung angewendeten Materialien, noch grössere oder geringere Mengen von Chlorkalium, schwefelsaurem Kalium, kieselsaurem Kalium, Thonerde, Eisen- und Manganhydroxyd.

Um das Kaliumhydroxyd von diesen Verunreinigungen möglichst zu befreien, übergiesst man in einer Flasche 1 Thl. *Kali causticum siccum* oder besser *Kali causticum fusum* mit 3 bis 4 Thln. höchst rectificirten Alkohols und lässt die durch häufiges Umschütteln bewirkte Lösung einige Zeit absetzen. Es bilden sich hierbei zwei Schichten, von denen die untere wässerige

Schicht die als Verunreinigungen beigemengten Salze, die obere alkoholische Schicht dagegen das Kaliumhydroxyd mit nur noch sehr kleinen Mengen von Chlorkalium und kieselsaurem Kalium enthält. Die obere klare Schicht ist sodann mittelst eines Hebers von der unteren zu trennen, durch Destillation von der grössten Menge des Alkohols zu befreien und schliesslich im Silberkessel bis zum ruhigen Schmelzen zu erhitzen: *Kali causticum alkoholo depuratum.*

100 Thle. reines kohlensaures Kalium müssen der Theorie nach 81,16 Thle. festes Kalihydrat oder 243,48 Thle. *Liquor kali caustici* liefern:

$$K^2CO^3 : 2KOH = 100 : x,$$
$$138 \qquad 112$$
$$x = 81{,}16.$$

In praxi wird die Ausbeute wohl kaum mehr als 66 Thle. festen Kaliumhydroxyds oder 200 Thle. officineller Kalilauge (1 : 2) betragen.

Eigenschaften. Das reine, wasserfreie Kaliumhydroxyd bildet eine weisse, krystallinische, spröde Masse von faserig krystallinischem Bruche. Bei schwacher Rothgluth schmilzt dasselbe zu einer farblosen, ölartig fliessenden Masse, welche bei starker Rothgluth sich unzersetzt in weissen, ätzenden Dämpfen verflüchtigt. Bei Weissgluthhitze zerfällt das Kaliumhydroxyd in Kalium, Sauerstoff und Wasserstoff. Das specifische Gewicht des Kaliumhydroxyds beträgt 2,05. Beim Aufbewahren an der Luft zieht es mit Begierde Wasser und Kohlensäureanhydrid an. In Wasser und in Alkohol löst sich das Kaliumhydroxyd mit grosser Leichtigkeit und unter starker Erwärmung auf; weniger löslich ist dasselbe in Aether. Eine im Verhältniss von 1 : 6 bereitete alkoholische Lösung von Kaliumhydroxyd war früher als *Tinctura kalina* im Gebrauch. Dieselbe nimmt mit der Zeit eine braune Farbe an, indem das Kaliumhydroxyd bei Gegenwart von Luft zersetzend auf den Alkohol unter Bildung von Essigsäure, Aldehyd, Aldehydharz etc., einwirkt. Ein Theil Kaliumhydroxyd bedarf zur Lösung eines halben Theiles kalten Wassers.

Aus sehr concentrirter wässeriger Kalilauge scheiden sich bei niederer Temperatur Tafeln oder Octaëder ab, denen die Formel $KOH + 2H^2O$ zukommt. Die Lösungen des Kaliumhydroxyds wirken ebenso wie die feste Verbindung im höchsten Grade ätzend. Sogar in sehr verdünntem Zustande besitzt die Kalilauge noch einen ätzenden, laugenhaften Geschmack. Die Haut wird durch Kalilauge schlüpfrig gemacht, indem sich die Epidermis auflöst. In gleicher Weise wirkt das Kaliumhydroxyd, sowohl in festem als auch in gelöstem Zustande auf alle Eiweisskörper ein. Auf diesem Verhalten beruht die Anwendung desselben zum Aetzen.

Das Kaliumhydroxyd ist eine starke Base, welche im Stande ist, selbst mit den schwächsten Säuren sich unter Austritt von Wasser zu Salzen zu vereinigen. Verdünnte Lösungen bläuen noch rothes Lackmuspapier, bräunen den Farbstoff der Curcumawurzel und färben Veilchensaft grün. Die Lösungen der Erd- und Schwermetallsalze werden durch Kaliumhydroxyd, unter Abscheidung der betreffenden Hydroxyde und Bildung von Alkalisalz, zerlegt, z. B.:

$MgSO^4$	+	$2KOH$	=	$Mg(OH)^2$	+	K^2SO^4
Schwefelsaures Magnesium		Kalium-hydroxyd		Magnesium-hydroxyd		Schwefelsaures Kalium
$CuCl^2$	+	$2KOH$	=	$Cu(OH)^2$	+	$2KCl$
Kupfer-chlorid		Kalium-hydroxyd		Kupferhydroxyd		Chlorkalium

Fette und fette Oele bilden bei der Behandlung mit Kaliumhydroxyd Seifen und werden in Folge dessen in Wasser löslich.

Prüfung.

a. *Kali causticum fusum.*

Das Präparat sei vollkommen weiss und trocken und verliere, in einem Silbertiegel bis zum ruhigen Schmelzen erhitzt, kein oder doch nur eine sehr geringe Menge Wassers.

1 Theil des festen Kalihydrats liefere mit 2 Thln. destillirtem Wasser eine nahezu klare Lösung. Mischt man dieselbe mit der vierfachen Menge Alkohols, so darf sich nur eine sehr geringe Menge einer wässerigen Schicht oder eines krystallinischen Niederschlages — Chlorkalium, schwefelsaures Kalium etc. — am Boden des Gefässes absondern.

Kohlensaures Kalium. Die wässerige Lösung des Kalihydrats (1 : 2) veranlasse beim Eintröpfeln in überschüssige, verdünnte Salpetersäure keine oder doch nur eine sehr geringe Entwickelung von Kohlensäureanhydrid.

Die mit Salpetersäure übersättigte verdünnte Lösung (1 : 10) gebe auf Zusatz von salpetersaurer Silberlösung nur eine schwache Trübung — Chlorkalium —; ebenso werde die mit Salzsäure sauer gemachte Lösung (1 : 10) durch Chlorbaryumlösung nur wenig getrübt — schwefelsaures Kalium — durch Schwefelwasserstoff dagegen gar nicht verändert — Kupfer-, Blei-, Arsenverbindungen.

Schwefelammonium veranlasse in der verdünnten Lösung (1 : 10) nur eine schwache Grünfärbung — Eisen.

Salpetersaures Kalium. Ein Theil der Auflösung (1 : 2) werde mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt und durch 1 bis 2 Tropfen Indigolösung blass blau gefärbt. Die Färbung verschwinde nicht beim längeren Erhitzen des Gemisches auf 90 bis 100°. Ebensowenig liefere die mit verdünnter Schwefelsäure sauer gemachte Lösung (1 : 2), nach dem Vermischen mit einem gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure, bei der Ueberschichtung mit Eisenvitriollösung eine braune Zone.

b. *Liquor kali caustici.*

Die Prüfung des *Liquor kali caustici* ist in gleicher Weise, wie die des festen Kaliumhydroxyds zu bewirken. Derselbe sei klar und farblos oder doch nur sehr wenig gelblich gefärbt und besitze ein specif. Gew. von 1,330 bis 1,334, entsprechend einem Gehalte von 33,3 Proc. KOH.

Soll der Gehalt einer Kalilauge an festem Kaliumhydroxyd bestimmt werden, so kann dies bei einem reinen Präparate mit Genauigkeit durch die Ermittelung des specifischen Gewichtes, unter Berücksichtigung nachstehender Tabelle, geschehen. In der gewöhnlichen mehr oder minder unreinen Kalilauge ist der Gehalt auf diese Weise jedoch nur annähernd zu bestimmen. Genauere Resultate liefert die maassanalytische Bestimmung.

Zu diesem Behufe wiegt man sich in einem kleinen Becherglase von der zu prüfenden Lauge je nach der Concentration derselben, 30 bis 60 g ab, giesst

die genau gewogene Menge in einen Literkolben, spült das Becherglas wiederholt mit destillirtem Wasser nach und verdünnt schliesslich das Ganze genau auf 1000 ccm. Von dieser gleichmässig gemischten Flüssigkeit misst man alsdann vermittelst einer Pipette 50 ccm genau ab, bringt dieselben in eine Kochflasche (siehe S. 110), fügt einige Tropfen Lackmus- oder Rosolsäurelösung hinzu und lässt aus einer Bürette soviel Normalschwefelsäure (siehe S. 217) zufliessen, bis dieselbe stark vorwaltet, was sich leicht durch die Rothfärbung des Lackmusfarbstoffes oder das Verschwinden der Rosolsäurefärbung anzeigt. Die Menge der zugefügten Normalschwefelsäure ist zu notiren (A). Hierauf erhitzt man die Mischung zum Kochen, erhält sie einige Minuten darin, um etwa kleine Mengen von Kohlensäure, herrührend aus dem stets vorhandenen kohlensauren Kalium, auszutreiben. Zu der etwas erkalteten, bei Anwendung von Lackmus zwiebelrothen, bei Benutzung von Rosolsäure nahezu farblosen oder schwach gelblich gefärbten Flüssigkeit lässt man dann unter stetem Umschwenken so viel Barytwasser (siehe S. 120) zufliessen, bis die Rothfärbung des Lackmusfarbstoffes eben in Roth-violett übergeht oder die Rosafärbung der Rosolsäure wieder eintritt — Rücktitration. Aus der Menge des Barytwassers, welche zu dieser Rücktitration erforderlich war, lässt sich leicht der Ueberschuss (B) an Normalschwefelsäure, der zu den angewendeten 50 ccm Kalilösung zugesetzt worden war, berechnen. Aus der Differenz von A und B kann dann die wirklich zur Neutralisation erforderlich gewesene Menge Schwefelsäure und aus dieser schliesslich das in jenen 50 ccm Kalilösung vorhandene KOH leicht ermittelt werden.

Beispiel. Es seien angewendet worden 45,5 g Kalilauge. Diese seien auf 1000 ccm verdünnt, hiervon 50 ccm genommen, diese mit 20 ccm Normalschwefelsäure gekocht und zur Rücktitration 40 ccm Barytwasser erforderlich gewesen. Die Normalschwefelsäure möge in einem Cubikcentimeter 0,03802 g H^2SO^4 enthalten und 5,72 ccm Barytwasser mögen 1 ccm Normalschwefelsäure entsprechen (siehe S. 217).

Aus den zur Rücktitration verwendeten 40 ccm Barytwasser ist zunächst nach der Gleichung:

$$5{,}72 : 1 = 40 : x,$$
$$x = 6{,}993 \text{ ccm Normalschwefelsäure},$$

die Menge der überschüssig zugesetzten Normalschwefelsäure zu berechnen. Es sind also in Wirklichkeit zur Neutralisation des, in den angewendeten 50 ccm Kalilösung, vorhandenen KOH erforderlich gewesen 20 — 6,993 = 13,007 ccm Normalschwefelsäure. Da nun 1 ccm Normalschwefelsäure 0,03802 g H^2SO^4 enthält, so enthalten jene 13,007 ccm 0,49452 g H^2SO^4:

$$1 : 0{,}038020 = 13{,}007 : x,$$
$$x = 0{,}49452.$$

Nach der Gleichung:

$$\underset{(98)}{H^2SO^4} + \underset{(112)}{2\,KOH} = K^2SO^4 + 2\,H^2O$$

entsprechen 98 Thle. H^2SO^4 112 Thln. KOH; die zur Neutralisation erforderlich gewesenen 0,49452 g H^2SO^4 werden somit 0,56517 g KOH entsprechen:

$$98 : 112 = 0{,}49452 : x,$$
$$x = 0{,}56517.$$

Die angewendeten 50 ccm Kalilösung enthalten somit 0,56517 g KOH; 1000 ccm oder 45,5 g der zu bestimmenden Kalilauge also 11,3034 g KOH, entsprechend 24,84 Proc. KOH:

$$45{,}5 : 11{,}3034 = 100 : x,$$
$$x = 24{,}84.$$

Handelt es sich um die Bestimmung von festem Kalihydrat, so wiegt man sich eine Durchschnittsprobe desselben von 10 bis 15 g genau ab, löst dieselbe in Wasser, verdünnt die Lösung auf 1000 ccm und titrirt hiervon 50 ccm, wie oben erörtert.

Specifisches Gewicht der Kalilauge bei verschiedenem Gehalt an KOH. Temperatur 15° C., nach Gerlach.

Proc. KOH	Specif. Gew.	Proc. KOH	Specif. Gew.	Proc. KOH	Specif. Gew.
1	1,009	21	1,188	41	1,425
2	1,017	22	1,198	42	1,438
3	1,025	23	1,209	43	1,450
4	1,033	24	1,220	44	1,462
5	1,041	25	1,230	45	1,475
6	1,049	26	1,241	46	1,488
7	1,058	27	1,252	47	1,499
8	1,065	28	1,264	48	1,511
9	1,074	29	1,278	49	1,527
10	1,083	30	1,288	50	1,539
11	1,092	31	1,300	51	1,552
12	1,110	32	1,311	52	1,565
13	1,111	33	1,324	53	1,578
14	1,119	34	1,336	54	1,590
15	1,128	35	1,349	55	1,604
16	1,137	36	1,361	56	1,618
17	1,146	37	1,374	57	1,630
18	1,155	38	1,387	58	1,641
19	1,166	39	1,400	59	1,655
20	1,177	40	1,411	60	1,667

Natriumhydroxyd: NaOH.

(Na: 57,5, O: 40,0, H: 2,5) oder (Na^2O : 77,5, H^2O : 22,5).

Syn.: *Natron hydricum*, *natron causticum*, Natriumoxydhydrat, Natriumhydrat, Natronhydrat, Aetznatron, Seifenstein.

Darstellung. Die Bereitung des Natriumhydroxyds geschieht in ähnlicher Weise aus dem kohlensauren Natrium, wie die des Kaliumhydroxyds aus

dem kohlensauren Kalium (siehe S. 403). Zu diesem Behufe trägt man den aus 3 Thln. Aetzkalk und 10 Thln. Wassers bereiteten Kalkbrei in kleinen Portionen in eine siedende Lösung von 8 Thln. krystallisirtem, kohlensaurem Natrium in der 8 bis 10 fachen Menge Wassers ein:

$$Na^2CO^3 + 10H^2O + Ca(OH)^2 = 2NaOH + CaCO^3 + 10H^2O$$

Kohlensaures Natrium	Calcium-hydroxyd	Natrium-hydroxyd	Kohlensaures Calcium	Wasser

Dampft man dann die geklärte Lösung ein, bis sie bei 15^0 ein specifisches Gewicht von 1,334 besitzt, so erhält man eine Lauge, welche als *Liquor natri caustici* Verwendung findet. Dieselbe soll eine klare, farblose, oder doch nur wenig gelbliche Flüssigkeit sein, vom specif. Gew. 1,330 bis 1,334, entsprechend einem Gehalte von 30 bis 31 Proc. NaOH.

Durch weiteres Eindampfen in einem Silberkessel kann hieraus, entsprechend dem Kaliumhydroxyd, *Natrum causticum siccum* und *Natrum causticum fusum* bereitet werden.

Der Theorie nach liefern 100 Thle. $Na^2CO^3 + 10H^2O$ 27,9 Thle. festes NaHO oder 90,0 Thle. Liquor von 31 Proc. NaOH:

$$Na^2CO^3 + 10H^2O : 2NaHO = 100 : x,$$
$$286 : 80$$
$$x = 27,9.$$

In praxi natürlich beträchtlich weniger.

Das im Handel vorkommende rohe Aetznatron, der Seifenstein, und dessen Auflösung, die rohe Natronlauge, werden grösstentheils direct bei der Sodafabrikation erzeugt (s. dort). Dies geschieht dadurch, dass man die Menge der Kohle, welche man dem Gemische von schwefelsaurem Natrium und kohlensaurem Calcium zusetzt, vergrössert und man so die Bildung von Aetzkalk und weiter die von Natriumhydroxyd befördert. Die so erzeugte Rohsoda wird alsdann sofort mit Wasser von 50^0 ausgelaugt und die geklärte Lauge bis auf ein specifisches Gewicht von 1,5 eingedampft. Aus einer derartig concentrirten Lösung scheidet sich beim Erkalten das kohlensaure-, schwefelsaure- und Chlornatrium aus, während das Natriumhydroxyd mit kleinen Mengen jener Salze in Lösung bleibt. Die rothgefärbte Mutterlauge — Rothlauge — wird alsdann nach Zusatz von etwas salpetersaurem Natrium — um die beigemengten Schwefel- und Cyanverbindungen zu zerstören — zur Trockne verdampft und die zurückbleibende Salzmasse schliesslich bis zur dunkeln Rothgluth erhitzt.

Eigenschaften. Das reine, zuvor geschmolzene Natriumhydroxyd gleicht im Wesentlichen dem Kaliumhydroxyd. Es bildet eine weisse, krystallinische Masse vom specif. Gew. 2,13, welche in Wasser und Alkohol leicht löslich ist. Bei Aufbewahrung an der Luft zieht es Feuchtigkeit an und überzieht sich allmälig mit einer Schicht von kohlensaurem Natrium. Bei Rothgluthhitze schmilzt das Natriumhydroxyd; bei höherer

Temperatur erleidet es eine Verflüchtigung, jedoch schwieriger als dies bei dem Kaliumhydroxyd der Fall ist. Bei Weissgluthhitze zerfällt es in Natrium, Sauerstoff und Wasserstoff. Aus sehr concentrirter Natronlauge scheiden sich bei 0° Krystalle von der Formel $NaOH + 3^1/_2 H^2O$ aus, welche jedoch schon bei + 6° zu einer Flüssigkeit von 1,405 specif. Gew. wieder schmelzen.

Beim Eintragen des mit Salzsäure neutralisirten Natriumhydroxyds in eine Lösung von Platinchlorid entsteht keine Fällung, ebenso wenig, wenn man das Natriumhydroxyd mit überschüssiger Weinsäurelösung in Berührung bringt — Unterschied vom Kaliumhydroxyd.

Die Prüfung des Natriumhydroxydes, ebenso die maassanalytische Bestimmung desselben ist in gleicher Weise, wie die des Kaliumhydroxydes, zur Ausführung zu bringen.

Specifisches Gewicht der Natronlauge bei verschiedenem Gehalt an NaHO. Temperatur 15° C., nach Gerlach.

Proc. KOH	Specif. Gew.	Proc. KOH	Specif. Gew.	Proc. KOH	Specif. Gew.
1	1,012	21	1,236	41	1,447
2	1,023	22	1,247	42	1,456
3	1,035	23	1,258	43	1,468
4	1,046	24	1,269	44	1,478
5	1,059	25	1,279	45	1,488
6	1,070	26	1,290	46	1,499
7	1,081	27	1,300	47	1,508
8	1,092	28	1,310	48	1,519
9	1,103	29	1,321	49	1,529
10	1,115	30	1,332	50	1,540
11	1,126	31	1,343	51	1,550
12	1,137	32	1,351	52	1,560
13	1,148	33	1,363	53	1,570
14	1,159	34	1,374	54	1,580
15	1,170	35	1,384	55	1,591
16	1,181	36	1,395	56	1,601
17	1,192	37	1,405	57	1,611
18	1,202	38	1,415	58	1,622
19	1,213	39	1,426	59	1,633
20	1,225	40	1,437	60	1,643

Ammoniumhydroxyd: NH^4OH.

Das dem Kalium- und Natriumhydroxyd entsprechende Ammoniumhydroxyd ist im reinen Zustande nicht bekannt. Es ist jedoch sehr wahrscheinlich, dass dasselbe in der wässerigen, durch Einleiten von gasförmigem Ammoniak in Wasser erhaltenen Aetzammoniakflüssigkeit — *Liquor ammonii caustici* — enthalten ist. Für das Vorhandensein des Ammoniumhydroxyds in einer derartigen wässerigen Ammoniaklösung spricht die nicht unbeträchtliche Wärmeentwickelung, welche man beim Einleiten von Ammoniakgas in Wasser beobachtet, die wohl nur auf eine chemische Vereinigung von Ammoniak und Wasser im Sinne der Gleichung:

$$NH^3 + H^2O = NH^4OH,$$

zurückzuführen ist. Auch die mit dem gelösten Kalium- und Natriumhydroxyd übereinstimmenden Eigenschaften der wässerigen Ammoniaklösung, sowie weiter die Structur der beständigeren, im reinen Zustande isolirbaren, organischen Ammoniakbasen, welche man als Ammoniumhydroxyd auffassen kann, deren Ammoniumwasserstoffatome durch Alkoholradicale ersetzt sind:

NH^4OH	$N(CH^3)^4OH$
Ammoniumhydroxyd	Tetramethylammoniumhydroxyd

weisen auf die Existenz von Ammoniumhydroxyd in der wässerigen Ammoniakflüssigkeit hin.

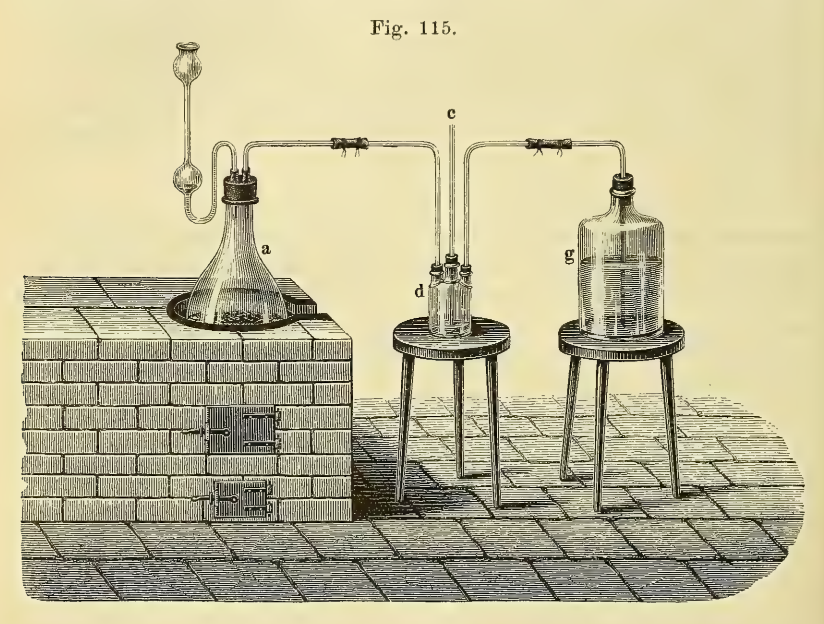
1) Wässerige Ammoniakflüssigkeit.

Syn.: *Liquor ammonii caustici, spiritus salis ammoniaci causticus,* Aetzammoniakflüssigkeit, Salmiakgeist.

Darstellung. Die Bereitung des Salmiakgeistes wird im pharmaceutischen Laboratorium am geeignetsten in folgender Weise zur Ausführung gebracht: In einen geräumigen Glaskolben bringt man 10 Thle. krystallisirten oder grob gepulverten Salmiak, fügt dazu 10 bis 12 Thle. Aetzkalk, welchen man zuvor durch Besprengen mit 4 Thln. Wassers zu Pulver hat zerfallen lassen, und schliesslich 20 Thle. Wasser. Nachdem die Masse durch Umschwenken oder durch vorsichtiges Umrühren mit einem Holzstabe vollständig gemischt worden ist, verschliesst man den Kolben mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstopfen, in dessen einer Oeffnung sich ein Sicherheitstrichter, in dessen anderer ein rechtwinkelig gebogenes Rohr sich befindet. Letzteres wird mit einer Woulff'schen, etwas Wasser enthaltenden Flasche *d* (Fig. 115) in Verbindung gebracht und diese mit einer gewöhnlichen Flasche *g*, welche 20 Thle. destillirtes Wasser enthält. Das Einleitungsrohr in die Flasche *g*, welche zweckmässig in kaltes Wasser gestellt wird, muss bis auf den Boden derselben herabreichen. Um ein Zurücksteigen der Flüssigkeit aus *g* in *d* oder aus *d* in *a* zu verhüten, ist es erforderlich, die Woulff'sche Flasche mit einem bis auf den

Boden derselben reichenden Sicherheitsrohre *c* und den Entwickelungskolben mit einem Sicherheitstrichter zu versehen. Ist der Apparat auf vorstehende Weise zusammengestellt und hat man sich von der Dichtigkeit desselben überzeugt, so setzt man den Entwickelungskolben *a* in eine Sandcapelle, umgiebt ihn bis über das darin befindliche Gemisch, welches den Kolben nur etwa $^2/_3$ anfüllen darf, mit Sand und befördert die Ammoniakentwickelung durch gelindes Feuer; nur gegen Ende der Operation verstärkt man das Erwärmen. Das Erhitzen wird so lange fortgesetzt, als noch eine Gasentwickelung zu bemerken ist. Hierauf löst man die zwischen dem Kolben *a* und der Waschflasche *d* befind-

Fig. 115.

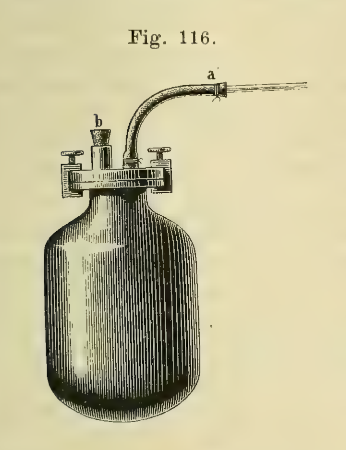


liche Verbindung, öffnet den Kolben und füllt denselben mit warmem Wasser, um das gebildete Chlorcalcium aufzuweichen. Die in *g* gewonnene wässerige Ammoniakflüssigkeit ist nach dem Erkalten mit soviel destillirtem Wasser zu verdünnen, dass das specif. Gew. 0,960, entsprechend einem Gehalte von 10 Proc. NH^3, beträgt.

Sollte bei dem anfänglichen Erhitzen der Inhalt des Kolbens stark schäumen, so lässt sich dies durch Zugiessen von wenig Wasser durch den Sicherheitstrichter beseitigen. In den meisten Fällen ist dies jedoch unnöthig, da schon nach kurzer Zeit der Inhalt des Kolbens in ein ruhiges Kochen kommt, ohne dass man ein Uebersteigen zu befürchten hätte. Zweckmässiger als Glasgefässe sind zur Entwickelung von Ammoniak gusseiserne Apparate, welche man nach ihrer Beschickung mit Salmiak, Kalk und Wasser durch directes Feuer erhitzen kann. Haben derartige gusseiserne Apparate ausser der zur Einpassung des Gasentwickelungsrohres bestimmten Oeffnung noch einen verschliessbaren Tubus *b* (Fig. 116), so kann man auch in dieselben direct ein Gemisch aus 5 Thln. Salmiak und 5 bis 6 Thln. Aetzkalk, beide in haselnussgrossen Stücken, eintragen, den Deckel dann mit Lehm oder besser mit einem Gemisch aus Lehm und Gyps fest aufkitten und verschrauben. Hat man den so vorgerich-

teten Apparat alsdann mit einer Woulff'schen Flasche etc., wie oben erörtert, in Verbindung gebracht, so giesst man durch den Tubus *b*, mittelst eines Trichters, 7 Thle. Wasser in drei bis vier Portionen auf das Gemisch von Salmiak und Kalk. Da meist hierdurch sofort eine lebhafte Entwickelung von Ammoniak eintritt, so ist der Tubus sofort nach dem Eingiessen des Wassers wieder mit einem bereit liegenden Stopfen zu schliessen und erst dann wieder eine neue Portion Wasser zuzusetzen, wenn die Entwickelung nachgelassen hat. Ist schliesslich alles Wasser (7 Thle.) eingetragen, so beginnt man allmälig mit der directen Erhitzung des Apparates.

Fig. 116.



Das nach Beendigung der Operation in dem eisernen Gefässe zurückbleibende Chlorcalcium ist durch Aufweichen mit Wasser, unter Anwendung fördernder mechanischer Hülfsmittel — Stossen mittelst eines eisernen Stabes — aufzuweichen und eventuell auf Chlorcalcium (s. dort) zu verarbeiten.

Der Process, welcher sich bei obiger Bereitungsmethode vollzieht, ist folgender:

$2\,NH^4Cl$	+	$Ca(OH)^2$	=	$2\,NH^3$	+	$CaCl^2$	+	$2\,H^2O$
(107)		(74)						
Chlor-ammonium		Calciumoxyd-hydroxyd		Ammoniak		Chlor-calcium		Wasser

Obschon nach dieser Gleichung 107 Thle. Chlorammonium zur vollständigen Zerlegung nur 74 Thle. Calciumhydroxyd, entsprechend 56 Thln. Aetzkalk, erforderlich sind, wendet man doch die doppelte Menge von letzterem an, da einestheils der benutzte Kalk kein reines Calciumoxyd ist, anderentheils aber ein Theil des Aetzkalks der Einwirkung durch Bildung von basischem Chlorcalcium — einer Verbindung von Calciumoxyd und Chlorcalcium — entzogen wird. Auch wird durch Vermehrung der Kalkmenge die Berührung zwischen den einzelnen Ingredienzen vermehrt und dadurch die Umsetzung vervollständigt. Die Ausbeute an gasförmigem Ammoniak: NH^3, beträgt der Theorie nach aus 100 Thln. Salmiak 31,7 Thle., welche in Wasser geleitet 317 Thle. Ammoniakflüssigkeit von 10 Proc. NH^3 liefern müsste:

$$NH^4Cl : NH^3 = 100 : x,$$
$$53{,}5 \quad : \quad 17$$
$$x = 31{,}7.$$

In praxi gestaltet sich die Ausbeute, der unvermeidlichen Verluste wegen, etwas niedriger.

Die Verdünnung der auf diese Weise gewonnenen Ammoniakflüssigkeit bis zu dem gewünschten Gehalte an Ammoniak geschieht in gleicher Weise, wie es für die Salzsäure erörtert worden ist.

Im Grossen wird der Salmiakgeist meist durch Erhitzen eines Gemisches von Kalkmilch und schwefelsaurem Ammonium in gusseisernen Gefässen und Einleiten des entweichenden Ammoniaks in Wasser, welches sich in Gefässen von Steingut — Bombonnes — befindet, bereitet.

Eigenschaften. Die wässerige Ammoniakflüssigkeit ist eine farblose, klare Flüssigkeit, welche den durchdringenden Geruch des Ammoniakgases besitzt und zwar naturgemäss in um so höherem Maasse, je mehr sie davon gelöst enthält. Sie besitzt stark alkalische Reaction bläut daher Lackmuspapier und bräunt Curcumapapier. Der Geschmack ist ein scharf ätzender. Mit Wasser und Alkohol ist die Ammoniakflüssigkeit in jedem Verhältnisse mischbar. Erwärmt man dieselbe, so kommt sie unter Entwickelung von gasförmigem Ammoniak: NH^3, allmälig ins Sieden und zwar siedet sie um so niedriger, je mehr sie Ammoniak gelöst enthält. In dem Maasse, wie das Ammoniak aus der wässerigen Ammoniakflüssigkeit entweicht, muss sich natürgemäss der Siedepunkt desselben erhöhen, bis letztere schliesslich, nachdem alles Ammoniak ausgetrieben, und somit nur reines Wasser zurückgeblieben ist, auf 100^0 anlangt. Das specifische Gewicht ist um so niedriger, je reicher die Flüssigkeit an Ammoniak ist. Die Salze der Schwermetalle, sowie die des Magnesiums und Aluminiums — nicht die der alkalischen Erden — werden durch Ammoniakflüssigkeit zerlegt, unter Abscheidung von Hydroxyden oder von unlöslichen basischen Verbindungen. Einige der abgeschiedenen Niederschläge lösen sich in einem Ueberschusse von Ammoniakflüssigkeit wieder auf, so z. B. der in den Verbindungen des Zinks, des Silbers, des Cadmiums, des Kupfers, des Kobalts, des Nickels erzeugte Niederschlag.

Der Salmiakgeist befindet sich hauptsächlich in zwei Concentrationen im Handel: einer 10 Proc. NH^3 — *Liquor ammonii caustici offic.* — und einer 20 Proc. NH^3 — *Liquor ammonii caustici duplex* — enthaltenden wässerigen Lösung. Die richtige Stärke beider Lösungen ergiebt sich durch das specifische Gewicht, welches für erstere 0,960, für letztere 0,925 beträgt.

Prüfung. Die Lösung des Ammoniaks in Wasser sei vollkommen klar, farblos und flüchtig, sie hinterlasse also beim Verdunsten auf einem Uhrglase keinen Rückstand.

Empyreuma. Der mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirte oder damit schwach sauer gemachte *Liquor* besitze keinen brenzlichen Geruch und bewirke kein Verschwinden — nach 5 bis 10 Minuten — der durch Zusatz von 1 bis 2 Tropfen übermangansaurer Kaliumlösung (1:1000) hervorgebrachten Rosafärbung.

Kohlensaures Ammonium. Der mit einem gleichen Volumen Kalkwassers in einem verschlossenen Gefässe gemischte *Liquor* zeige keine oder doch nur eine äusserst geringe Trübung:

$$Ca(OH)^2 + (NH^4)^2CO^3 = CaCO^3 + 2NH^4OH$$

Calcium-hydroxyd	kohlensaures Ammonium	kohlensaures Calcium	Ammonium-hydroxyd

Kalk. Ein Zusatz von oxalsaurem Kalium oder Ammonium veranlasse in dem *Liquor* keine Trübung von ausgeschiedenem oxalsaurem Calcium.

Behufs Prüfung auf Chlorammonium und schwefelsaures Ammonium wird eine Probe des betreffenden Salmiakgeistes mit Salpetersäure

schwach sauer gemacht und die eine Hälfte der so erhaltenen Flüssigkeit mit etwas salpetersaurer Silberlösung, die andere mit salpetersaurer Baryumlösung versetzt. Im ersteren Falle trete keine oder doch nur eine sehr geringe Trübung ein, wogegen im letzteren Falle, selbst auch nach längerer Zeit, keine Trübung sich bemerkbar mache.

Anilin und anilinähnliche Verbindungen. Dampft man die zu prüfende Ammoniakflüssigkeit, nachdem sie mit Salpetersäure sauer gemacht worden ist, im Wasserbade zur Trockne ein, so zeige sich weder bei dem Eindampfen eine Rothfärbung, noch sei der schliesslich verbleibende Rückstand gefärbt.

Metalle. Schwefelwasserstoff bewirke weder in dem zu prüfenden Salmiakgeiste selbst, noch nachdem derselbe mit Salzsäure sauer gemacht worden ist, eine Färbung oder Fällung.

Gehalt der wässerigen Ammoniakflüssigkeit an NH^3 bei 14° C. nach Carius.

Proc. NH^3	Specif. Gew.	Proc. NH^3	Specif. Gew.	Proc. NH^3	Specif. Gew.
36	0,8844	24	0,9133	12	0,9520
35	0,8864	23	0,9162	11	0,9556
34	0,8885	22	0,9191	10	0,9593
33	0,8907	21	0,9221	9	0,9631
32	0,8929	20	0,9251	8	0,9670
31	0,8953	19	0,9283	7	0,9709
30	0,8976	18	0,9314	6	0,9749
29	0,9001	17	0,9347	5	0,9790
28	0,9026	16	0,9380	4	0,9831
27	0,9052	15	0,9414	3	0,9873
26	0,9078	14	0,9449	2	0,9915
25	0,9106	13	0,9484	1	0,9959

Alkoholische Ammoniakflüssigkeit.

Syn.: *Liquor ammonii caustici spirituosus*, *spiritus ammonii caustici Dzondii.*

Das Ammoniakgas ist auch im Weingeist in reichlicher Menge löslich. Eine derartige Lösung ist als *Liquor ammonii caustici spirituosus* im Gebrauche.

Dieselbe wird erhalten, wenn man Ammoniakgas, welches in vorstehend beschriebener Weise entwickelt worden ist, zunächst durch eine Woulff'sche

Waschflasche, die an Stelle von Wasser Alkohol von 90 bis 91 Proc. enthält, leitet und dann das Gas in ein Gefäss, welches an Stelle von Wasser die gleiche Menge gut gekühlten Alkohols von 90 bis 91 Proc. enthält, eintreten lässt.

Soll eine wasserfreie, alkoholische Lösung von Ammoniak erzeugt werden, so ist das Ammoniakgas vor dem Eintritt in den zur Absorption bestimmten, ganz absoluten Alkohol noch in der Weise zu trocknen, dass es durch eine mit Aetzkalkstückchen gefüllte Flasche oder durch ein mit geschmolzenem Natronhydrat gefülltes U förmiges Rohr geleitet wird.

Die officinelle alkoholische Ammoniakflüssigkeit ist eine farblose, intensiv nach Ammoniak riechende Flüssigkeit vom specif. Gew. 0,808 bis 0,810. Sie enthält in 100 Thln. annähernd 10 Thle. Ammoniak: NH^3.

Die Prüfung der alkoholischen Ammoniakflüssigkeit ist in gleicher Weise auszuführen, wie die der wässerigen, nur ist sie zuvor mit der 3- bis 4 fachen Menge destillirten Wassers zu verdünnen.

d. Verbindungen der Alkalimetalle mit sauerstoffhaltigen Säuren.

Unterchlorigsaure Salze.

Das unterchlorigsaure Kalium: $KClO$ und das unterchlorigsaure Natrium: $NaClO$, sind nur in wässeriger Lösung bekannt. Eine Lösung gleicher Molecüle von Chlorkalium und von unterchlorigsaurem Kalium ist als Javelle'sche Lauge, Eau de Javelle, im Gebrauch. Dieselbe wird entsprechend dem Eau de Labarraque, welches Chlornatrium und unterchlorigsaures Natrium enthält, bereitet. Letztere Lösung, welche auch den Namen Bleichflüssigkeit, *Liquor natri chlorati* und *Liquor natri hypochlorosi* führt, ist in folgender Weise darzustellen:

20 Thle. Chlorkalk — 25 Proc. wirksames Chlor enthaltend — werden in einem Topfe mit 100 Thln. gewöhnlichen Wassers zu einer gleichmässigen Masse angerührt und derselben unter Umrühren eine Lösung von 25 Thln. roher Soda in 500 Thln. gewöhnlichen Wassers zugesetzt. Nachdem die Flüssigkeit sich durch Absetzen möglichst geklärt hat, ist dieselbe zu filtriren:

$$[Ca(ClO)^2 + CaCl^2] + 2\,Na^2CO^3 = 2\,NaClO + 2\,NaCl + 2\,CaCO^3$$

Chlorkalk; Kohlensaures Natrium; Unterchlorigsaures Natrium; Chlornatrium; Kohlensaures Calcium

Auch durch Einleiten von Chlor in eine kalte verdünnte Lösung von Natriumhydroxyd (1 : 10) bis zur Sättigung lässt sich eine derartige Lösung bereiten:

$$2\,NaOH + 2\,Cl = NaClO + NaCl + H^2O.$$

Leitet man dagegen Chlor in eine kalte Lösung von kohlensaurem Natrium, so erhält man eine Bleichflüssigkeit, welche neben Chlornatrium freie unterchlorige Säure enthält:

$$Na^2CO^3 + 4\,Cl + H^2O = 2\,HClO + 2\,NaCl + CO^2$$

Kohlensaures Natrium; Chlor; Wasser; Unterchlorige Säure; Chlornatrium; Kohlensäureanhydrid

Eigenschaften. Die Lösung des unterchlorigsauren Natriums — *Liquor natri hypochlorosi* — bildet eine farblose, schwach chlorartig riechende Flüssigkeit, welche bleichend auf Pflanzenfarben einwirkt. Die bleichende Wirkung tritt besonders dann stark hervor, wenn man die Flüssigkeit mit einer verdünnten Säure versetzt und auf diese Weise eine Entwickelung von Chlor bewirkt:

NaClO	+ NaCl	+ $2H^2SO^4$	= $2NaHSO^4$	+ H^2O	+ 2Cl
Unterchlorigsaures Natrium	Chlornatrium	Schwefelsäure	Saures schwefelsaures Natrium	Wasser	Chlor

Durch Eindampfen erleidet die Lösung des unterchlorigsauren Natriums eine Zersetzung, indem Chlornatrium und chlorsaures Natrium gebildet wird.

Prüfung. Nach der Pharm. germ. sollen 1000 Thle. dieser Flüssigkeit mindestens 5 Thle. wirksames Chlor enthalten. 10 g derselben sollen daher im Stande sein, 0,4 g krystallisirtes, schwefelsaures Eisenoxydul zu oxydiren. Die vollständige Oxydation ist daran zu erkennen, dass eine Probe der mit Salzsäure übersättigten Mischung, nachdem sie einige Minuten geschüttelt ist, auf Zusatz von frisch bereiteter Ferridcyankaliumlösung nicht mehr blau gefärbt wird. Dieses Verhalten findet in Folgendem eine Erklärung: Durch Zusatz der Salzsäure wird aus dem *Liquor natri hypochlorosi* Chlor frei gemacht:

$$NaClO + NaCl + 2HCl = 2NaCl + H^2O + 2Cl.$$

Tritt dieses freigemachte Chlor mit schwefelsaurem Eisenoxydul in Wechselwirkung, so oxydiren nach nachstehender Gleichung 213 Thle. davon 1668 Thle. krystallisirtes schwefelsaures Eisenoxydul:

$6(FeSO^4 + 7H^2O)$	+ 6Cl	= $2Fe^2(SO^4)^3$	+ Fe^2Cl^6	+ $42H^2O$
Schwefelsaures Eisenoxydul (1668)	Chlor (213)	Schwefelsaures Eisenoxyd	Eisenchlorid	Wasser

0,4 g krystallisirtes schwefelsaures Eisenoxydul werden somit von 0,051 g Chlor oxydirt werden:

$$1668 : 213 = 0,4 : x,$$
$$x = 0,051.$$

Sind somit 10,0 *Liquor natri hypochlorosi* im Stande, 0,4 g schwefelsaures Eisenoxydul, nach Zusatz von Salzsäure, vollständig zu oxydiren — Prüfung mit Ferridcyankalium —, so müssen sie wenigstens 0,051 wirksames Chlor enthalten, oder 1000 Thle. enthalten davon mindestens 5 Thle., wie die Pharmacopoe verlangt.

Chlorsaure Salze.

Chlorsaures Kalium: $KClO^3$.

(K: 31,83, Cl: 28,98, O: 39,19) oder (K^2O: 38,36, Cl^2O^5: 61,64).

Syn.: *Kali chloricum, kalium chloricum, kali oxymuriaticum, kali muriaticum oxygenatum*, Kaliumchlorat.

Geschichtliches. Das chlorsaure Kalium ist von Berthollet 1786 entdeckt und zuerst näher untersucht worden.

Darstellung. Die Gewinnung des chlorsauren Kaliums geschieht nur fabrikmässig. Früher wurde das Salz durch Einleiten von Chlor in heisse Kalilauge, wobei neben chlorsaurem Kalium Chlorkalium gebildet wird, gewonnen:

$$6\,KOH + 6\,Cl = 5\,KCl + KClO^3 + 3\,H^2O.$$

Beim Erkalten der Lösung scheidet sich das chlorsaure Kalium grösstentheils aus und kann dasselbe durch Umkrystallisation gereinigt werden, wogegen das leichter lösliche Chlorkalium in den Mutterlaugen verbleibt. Jetzt stellt man zunächst chlorsaures Calcium dar, und setzt dieses mittelst Chlorkalium zu chlorsaurem Kalium und Chlorcalcium um. Zu diesem Behufe leitet man Chlor bis zur Sättigung in erhitzte Kalkmilch ein, welche sich in eisernen mit Blei ausgeschlagenen Cylindern befindet. Diese Cylinder sind mit Rührvorrichtung versehen und stehen davon je zwei derartig mit einander in Verbindung, dass das von dem einen nicht mehr absorbirte Chlor von dem anderen absorbirt werden kann. Die so gewonnene nahezu klare Lauge von Chlorcalcium und chlorsaurem Calcium:

$6\,Ca(OH)^2$	+	$12\,Cl$	=	$5\,CaCl^2$	+	$Ca(ClO^3)^2$	+	$6\,H^2O$
Calcium-hydroxyd		Chlor		Chlorcalcium		Chlorsaures Calcium		Wasser

wird nach der vollständigen Klärung mit Chlorkalium eingedampft und alsdann der Krystallisation überlassen. Es setzt sich hierbei das chlorsaure Calcium mit dem Chlorkalium derartig um, dass beim Erkalten der genügend concentrirten Lösung chlorsaures Kalium auskrystallisirt, welches nur noch durch Umkrystallisation zu reinigen ist, und Chlorcalcium in Lösung bleibt:

$Ca(ClO^3)^2$	+	$2\,KCl$	=	$2\,KClO^3$	+	$CaCl^2$
Chlorsaures Calcium		Chlorkalium		Chlorsaures Kalium		Chlorcalcium

3 Mol. Aetzkalk (168 Thle.), welche mit Chlor gesättigt sind, erfordern zur Umsetzung 1 Mol. Chlorkalium (74,5 Thle.). In der Technik wendet man auf 3 Thle. Aetzkalk 1 Thl. Chlorkalium an.

Soll in dem pharmaceutischen Laboratorium rohes, chlorsaures Kalium durch Umkrystallisation von beigemengtem Chlorkalium, Chlorcalcium etc. gereinigt werden, so löst man das Salz in der 3- bis 4fachen Menge kochenden Wassers und lässt die Lösung nach der Filtration erkalten. Die ausgeschiedenen Krystalle sind alsdann auf einem Trichter zu sammeln, gut abtropfen zu lassen, mit wenig kaltem Wasser abzuspülen — bis das Ablaufende von Silberlösung nicht mehr oder doch nur noch sehr wenig getrübt wird — und schliesslich zwischen Fliesspapier zu trocknen.

Eigenschaften. Das chlorsaure Kalium bildet wasserfreie, luftbeständige, glänzende, farblose monokline Tafeln oder Blättchen. Dieselben lösen sich in 16 bis 17 Thln. kalten und in 1,7 Thln. kochenden Wassers.

Nach Gay-Lussac lösen 100 Thle. Wasser bei:

0^0	15^0	25^0	35^0	50^0	75^0	$104{,}8^0$	
3,30	6,0	8,5	12,0	19,0	35,5	60,24	Thle. $KClO^3$.

In Alkohol ist das chlorsaure Kalium nur wenig löslich. Das specifische Gewicht des Salzes beträgt 2,35 bei 17^0. Die wässerige Lösung besitzt neutrale Reaction und kühlend-salzigen Geschmack. Erhitzt man

das chlorsaure Kalium, so schmilzt es bei 334⁰; bei 352⁰ tritt Zersetzung in Sauerstoff, Chlorkalium und überchlorsaures Kalium ein:

$$2\,KClO^3 = KCl + KClO^4 + 2\,O.$$

Steigert man die Temperatur noch weiter, so zerfällt schliesslich das zunächst gebildete überchlorsaure Kalium vollständig in Chlorkalium und Sauerstoff:

$$KClO^4 = KCl + 4\,O.$$

Mischt man das chlorsaure Kalium mit Mangansuperoxyd, Kupferoxyd oder mit Bleisuperoxyd, so entwickelt es schon bei 260 bis 270⁰ Sauerstoff. Durch diese leichte und vollständige Abgabe des Sauerstoffs wirkt das chlorsaure Kalium als eines der energischsten Oxydationsmittel. Mit Schwefel, Schwefelantimon, Kohle, Zucker und anderen brennbaren Körpern gemischt, zersetzt sich das chlorsaure Kalium schon durch Reiben und Schlagen unter heftiger Explosion. Es ist daher bei dem Mischen derartiger Substanzen die grösste Vorsicht anzuwenden, um nicht bei dem Zerreiben durch Druck eine Entzündung zu bewirken. Sind derartige Körper mit einander zu mischen, so pulverisire man jeden für sich, das chlorsaure Kalium nach dem Befeuchten mit wenig Alkohol, und menge dann dieselben einfach auf einem Bogen Papier, mittelst eines Kartenblattes.

Mit Salzsäure zersetzt sich das chlorsaure Kalium sowohl in fester Gestalt, als auch in Lösung. Es tritt dabei eine Gelbfärbung ein, bedingt durch eine Entwickelung von Chlor und Unterchlorsäureanhydrid: ClO^2, ein Gemisch, welches man früher mit dem Namen Euchlorine bezeichnete. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt das Salz mit grosser Heftigkeit unter Entwickelung von gelbgrünen Dämpfen des Unterchlorsäureanhydrids. Wegen der explosiven Eigenschaften des Unterchlorsäureanhydrids ist diese Operation jedoch mit grosser Vorsicht vorzunehmen. Mischt man das chlorsaure Kalium zuvor mit der doppelten Menge Zucker, so verpufft das Gemenge schon durch Zusatz eines Tropfens concentrirter Schwefelsäure und zwar unter glänzender Feuererscheinung.

Das specifische Gewicht der wässerigen Lösung des chlorsauren Kaliums beträgt nach Kremers bei 19,5⁰:

Proc. $KClO^3$:	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Specif. Gew.:	1,007	1,014	1,020	1,026	1,033	1,039	1,045	1,052	1,059	1,066.

Prüfung. Die Reinheit des chlorsauren Kaliums ergiebt sich zunächst durch das Aeussere (s. oben), die klare Löslichkeit in Wasser und die neutrale Reaction der Lösung. Die wässerige Lösung des Salzes (1 : 20) werde durch Zusatz von salpetersaurer Silberlösung gar nicht oder doch nur sehr wenig getrübt — Chlorkalium. Ebensowenig werde die wässerige Lösung des chlorsauren Kaliums (1 : 20) durch oxalsaure Kaliumlösung — Calciumverbindungen —, durch Sättigung mit Schwefelwasserstoff, sowie durch Zusatz von Schwefelammonium — Metalle, besonders Blei — irgendwie verändert.

Salpetersaures Kalium. Eine Beimengung grösserer Mengen von Salpeter macht sich schon durch die abweichende Krystallform bemerkbar; kleinere

Mengen lassen sich in der Weise erkennen, dass man etwa 0,5 bis 1 g chlorsaures Kalium in einem Platinschälchen glüht, den Rückstand mit Wasser aufweicht und ihn auf seine Reaction prüft. War salpetersaures Kalium vorhanden, so zeigt der Rückstand alkalische Reaction, in Folge des daraus durch Glühen gebildeten Aetzkalis.

Das chlorsaure Kalium findet ausser zu medicinischen Zwecken noch ausgedehnte Anwendung in der Feuerwerkerei, der Fabrikation von Zündrequisiten, von Anilinschwarz, sowie in der Zeugdruckerei.

Chlorsaures Natrium: $NaClO^3$. Obschon das chlorsaure Natrium sich entsprechend dem chlorsauren Kalium beim Einleiten von Chlor in heisse Natronlauge bildet, so lässt es sich doch nicht von dem gleichzeitig erzeugten Chlornatrium trennen, da beide Salze sich nur wenig in ihren Löslichkeitsverhältnissen unterscheiden. Man erhält dasselbe am leichtesten durch Wechselwirkung von saurem weinsaurem Natrium und chlorsaurem Kalium:

$$C^4\frac{H^5}{Na}O^6 + KClO^3 = C^4\frac{H^5}{K}O^6 + NaClO^3$$

Saures weinsaures Natrium	Chlorsaures Kalium	Saures weinsaures Kalium	Chlorsaures Natrium

Zu diesem Behufe versetzt man eine concentrirte Lösung von $19\frac{1}{2}$ Thln. Weinsäure mit einer Lösung von $18\frac{1}{3}$ Thln. krystallisirtem kohlensaurem Natrium in gleich viel heissem Wasser. Die so erzielte Lösung von saurem weinsaurem Natrium wird heiss mit einer heiss gesättigten Lösung von 16 Thln. chlorsaurem Kalium in 50 bis 60 Thln. Wasser versetzt und alsdann das Ganze 24 Stunden sich selbst überlassen. Es scheidet sich hierbei die Hauptmenge des gebildeten sauren weinsauren Kaliums ab, während die Flüssigkeit das leicht lösliche chlorsaure Natrium enthält. Man dampft dieselbe zur Trockne ein, löst den Rückstand in möglichst wenig Wasser und bringt dann die Flüssigkeit zur Krystallisation.

Das chlorsaure Natrium bildet farblose Krystalle des regulären Systems — Würfel mit Tetraëder- und Dodekaëderflächen. In Wasser ist es sehr leicht löslich.

Chlorsaures Ammonium: NH^4ClO^3. Wird wie das Natriumsalz bereitet. Farblose Prismen, die sich beim Aufbewahren unter Explosion zersetzen.

Bromsaures Kalium: $KBrO^3$ und bromsaures Natrium: $NaBrO^3$, sowie jodsaures Kalium: KJO^3 und jodsaures Natrium: $NaJO^3$, werden entsprechend dem chlorsauren Kalium beim Eintragen von Brom oder Jod in heisse Kali- oder Natronlauge gebildet.

Ueberchlorsaures Kalium, Kaliumperchlorat: $KClO^4$. Dieses in der neueren Zeit an Stelle des chlorsauren Kaliums mannigfach angewendete Salz wird erhalten durch vorsichtiges Erhitzen des chlorsauren Kaliums, bis die anfangs dünnflüssige Masse teigig und schwer schmelzbar wird. Durch Ausziehen mit kaltem Wasser oder durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser lässt sich dann das überchlorsaure Kalium leicht von beigemengtem Chlorkalium befreien.

Das überchlorsaure Kalium krystallisirt in wasserfreien, rhombischen Säulen, welche in kaltem Wasser nur wenig, etwa 1 : 65, löslich sind.

Bei ungefähr 400^0 zerfällt das Salz in Sauerstoff und Chlorkalium.

Unterschwefligsaure Salze.

Unterschwefligsaures Kalium: $K^2S^2O^3 + 1\frac{1}{2}H^2O$. Das Salz wird entsprechend dem Natriumsalze bereitet. Es bildet farblose, in Wasser leicht lösliche Rhombenoctaëder.

Unterschwefligsaures Natrium: $Na^2S^2O^3 + 5H^2O$.

(Na: 18,55, S: 25,81, O: 19,35, H^2O: 36,29)
oder (Na^2O: 25,0, S^2O^2: 38,71, H^2O: 36,29).

Syn.: *Natrum subsulfurosum, natrium subsulfurosum, natrum hyposulfurosum, natrium thiosulfuricum*, Dithionigsaures Natrium, Natriumhyposulfit, thioschwefelsaures Natrium, Natriumthiosulfat, Antichlor.

Geschichtliches. Das unterschwefligsaure Natrium ist von Chaussier 1799 entdeckt worden.

Darstellung. Das unterschwefligsaure Natrium wird fabrikmässig bereitet, indem man neutrales schwefligsaures Natrium mit Schwefel kocht, die Lösung filtrirt und dann dieselbe zur Krystallisation eindampft:

Na^2SO^3	+	S	=	$Na^2S^2O^3$
Schwefligsaures Natrium		Schwefel		Unterschwefligsaures Natrium

Ein sehr geeignetes Material zur Gewinnung dieses Salzes ist der Rückstand der Sodafabrikation nach dem Leblanc'schen Verfahren (s. dort), welcher neben Schwefelcalcium, Calciumoxysulfuret — basisch Schwefelcalcium — enthält. Man lässt diese Sodarückstände längere Zeit an der Luft liegen, laugt das durch Oxydation gebildete unterschwefligsaure Calcium und Calciumpolysulfid aus und zersetzt ersteres mit einer berechneten Menge schwefelsaurem Natrium, oder man leitet in diese Lauge zuvor noch Schwefligsäureanhydrid ein, um die Menge des unterschwefligsauren Calciums möglichst zu erhöhen und setzt selbiges erst dann mit schwefelsaurem Natrium zu schwefelsaurem Calcium (Gyps), das sich ausscheidet, und unterschwefligsaurem Natrium, welches aus der Lösung durch Krystallisation gewonnen werden kann, um.

Eigenschaften. Das unterschwefligsaure Natrium bildet grosse, farblose, monokline Prismen, welche in Wasser leicht löslich sind. Das specifische Gewicht des krystallisirten Salzes beträgt 1,736 bei 10^0. Bei $19,5^0$ erfordert das unterschwefligsaure Natrium etwas mehr als die Hälfte Wassers zur Lösung.

Die wässerige Auflösung besitzt schwach alkalische Reaction. Bei längerer Aufbewahrung erleidet das darin gelöste unterschwefligsaure Natrium eine Zersetzung in Schwefel und schwefligsaures Natrium:

$$Na^2S^2O^3 = Na^2SO^3 + S.$$

Letzteres geht bei Luftzutritt allmälig in schwefelsaures Natrium über:

$$Na^2SO^3 + O = Na^2SO^4.$$

An der Luft verliert das unterschwefligsaure Natrium erst bei 33^0 einen Theil seines Krystallwassers. Bei 100^0 kann das verwitterte Salz, ohne Zersetzung, vollständig entwässert werden.

Erhitzt man das unterschwefligsaure Natrium, so schmilzt es zunächst gegen 50^0 in seinem Krystallwasser, wird dann bei 100^0 wasser-

frei und zersetzt sich schliesslich bei höherer Temperatur in schwefelsaures Natrium und fünffach Schwefelnatrium:

$$4\,Na^2S^2O^3 = 3\,Na^2SO^4 + Na^2S^5.$$

Verdünnte Säuren zerlegen das unterschwefligsaure Natrium unter Entwickelung von Schwefligsäureanhydrid und Abscheidung von Schwefel:

$$Na^2S^2O^3 + 2\,HCl = 2\,NaCl + SO^2 + S + H^2O.$$

Freies Chlor wird von dem unterschwefligsauren Natrium gebunden, und verdankt das Salz dieser Eigenschaft seine Anwendung zur Entziehung der letzten Antheile von Chlor aus Stoffen, welche damit gebleicht worden sind — Antichlor. Die Bindung des freien Chlors beruht im Wesentlichen auf nachstehenden beiden Gleichungen:

a) $Na^2S^2O^3 + 8\,Cl + 5\,H^2O = 2\,NaHSO^4 + 8\,HCl$

$Na^2S^2O^3$	+	$8\,Cl$	+	$5\,H^2O$	=	$2\,NaHSO^4$	+	$8\,HCl$
Unterschwefligsaures Natrium		Chlor		Wasser		Saures Schwefelsaures Natrium		Chlorwasserstoff

b) $2\,Na^2S^2O^3 + 2\,Cl = Na^2S^4O^6 + 2\,NaCl$

$2\,Na^2S^2O^3$	+	$2\,Cl$	=	$Na^2S^4O^6$	+	$2\,NaCl$
Unterschwefligsaures Natrium		Chlor		Tetrathionsaures Natrium		Chlornatrium

Brom ruft dieselben Veränderungen wie das Chlor hervor.

Jod wird von dem unterschwefligsauren Natrium reichlich gelöst und tritt erst dann eine Gelbfärbung von freiem Jod ein, wenn die eingetragene Jodmenge 254 Thle. auf 496 Thle. Salz übersteigt:

$2(Na^2S^2O^3 + 5\,H^2O)$	+	J^2	=	$2\,NaJ$	+	$Na^2S^4O^6$	+	$10\,H^2O$
Unterschwefligsaures Natrium (496)		Jod (254)		Jodnatrium		Tetrathionsaures Natrium		Wasser

Auf diesem Verhalten beruht die Anwendung des unterschwefligsauren Natriums zur maassanalytischen Bestimmung des freien Jods (siehe dort).

Die Haloidverbindungen des Silbers sind in der Lösung des unterschwefligsauren Natriums reichlich löslich, indem eine Haloidverbindung des Natriums und ein Doppelsalz von unterschwefligsaurem Natrium und unterschwefligsaurem Silber gebildet wird:

$AgCl$	+	$Na^2S^2O^3$	=	$\left.\begin{matrix}Na\\Ag\end{matrix}\right\}S^2O^3$	+	$NaCl$
Chlorsilber		Unterschwefligsaures Natrium		Unterschwefligsaures Silber-Natrium		Chlornatrium

Auf dieser Eigenschaft basirt die Anwendung des Salzes in der Photographie, zur Entfernung von Jodsilber, sowie die Verwendung desselben in der Technik zum Ausziehen von Chlorsilber aus Silbererzen.

Ueber das Verhalten des unterschwefligsauren Natriums zu Metallsalzen siehe S. 154.

Prüfung. Die Reinheit des Salzes ergiebt sich zunächst durch das Aeussere desselben, sowie ferner durch die vollkommene Löslichkeit in Wasser zu einer nur sehr schwach alkalisch reagirenden Flüssigkeit.

Eine solche Lösung (1 : 20) werde durch neutrale Lösung von salpetersaurem Silber in der Kälte rein weiss gefällt — unterschwefligsaures Silber: $Ag^2S^2O^3$ —; ein Gehalt an Schwefelnatrium würde eine Schwärzung durch gebildetes Schwefelsilber bewirken. Chlorbaryum veranlasse in der concentrirten Lösung des Salzes eine weisse Fällung von unterschwefligsaurem Baryum: BaS^2O^3, welche sich jedoch in einer grösseren Menge Wassers vollkommen wieder auflösen muss — Abwesenheit von schwefelsaurem Natrium.

2 Thle. unterschwefligsaures Natrium (genau 2,48 Thle.) müssen nahezu 1 Thl. Jod (genau 1,27 Thle.) farblos lösen (s. oben).

Unterschwefligsaures Ammonium: $(NH^4)^2S^2O^3$. Farblose, zerfliessliche Tafeln, erhalten durch Fällung von unterschwefligsaurem Calcium mit kohlensaurem Ammonium.

Schwefligsaure Salze.

$KHSO^3$ Saures schwefligsaures Kalium	$NaHSO^3$ Saures schwefligsaures Natrium	NH^4HSO^3 *) Saures schwefligsaures Ammonium
$K^2SO^3 + 2H^2O$ Neutrales schwefligsaures Kalium	$Na^2SO^3 + 7H^2O$ Neutrales schwefligsaures Natrium	$(NH^4)^2SO^3 + H^2O$ Neutrales schwefligsaures Ammonium

Die sauren schwefligsauren Salze der Alkalimetalle werden erhalten durch Einleiten von Schwefligsäureanhydrid in die concentrirte Lösung der kohlensauren Salze, bis dieselbe stark nach schwefliger Säure riecht:

$$M^2CO^3 + 2SO^2 + H^2O = 2MHSO^3 + CO^2.$$

Fügt man zu den Lösungen dieser so bereiteten sauren Salze noch so viel kohlensaures Salz hinzu, bis die Lösung, nach dem Austreiben der Kohlensäure, neutrale oder schwach alkalische Reaction angenommen hat, so erhält man die neutralen Verbindungen ($M = K, Na, NH^4$):

$$2MHSO^3 + M^2CO^3 = 2M^2SO^3 + CO^2 + H^2O.$$

Von diesen Salzen hat das neutrale schwefligsaure Natrium: $Na^2SO^3 + 7H^2O$, als *Natrum sulfurosum*, wegen seiner antiseptischen Eigenschaften, eine Anwendung gefunden.

Schwefelsaure Salze.

$KHSO^4$ Saures schwefelsaures Kalium	$NaHSO^4 + H^2O$ Saures schwefelsaures Natrium	$(NH^4)HSO^4$ Saures schwefelsaures Ammonium
K^2SO^4 Neutrales schwefelsaures Kalium	$Na^2SO^4 + 10H^2O$ Neutrales schwefelsaures Natrium	$(NH^4)^2SO^4$ Neutrales schwefelsaures Ammonium

*) Nur in Lösung bekannt.

Die neutralen schwefelsauren Salze der Alkalimetalle entstehen durch Neutralisation der kohlensauren Salze oder der Aetzalkalien mit verdünnter Schwefelsäure. Die sauren Salze werden gebildet bei dem Eindampfen der Lösung der neutralen Salze mit etwas mehr als der berechneten Menge concentrirter Schwefelsäure.

Schwefelsaures Kalium: K^2SO^4.

(K: 44,82, S: 18,39, O: 36,79) oder (K^2O: 54,02, SO^3: 45,98).

Syn.: *Kali sulfuricum, kalium sulfuricum, tartarus vitriolatus, arcanum duplicatum, sal polychrestum Glaseri, panacea holsatica, arcanum holsteiniense,* Kaliumsulfat.

Geschichtliches. Das schwefelsaure Kalium scheint schon im 14. Jahrhundert von Isaac Hollandus gekannt zu sein. Oswald Croll bezeichnete das Salz (1608) als *Specificum purgans Paracelsi* und als *Tartarus vitriolatus.* Glaser, der das schwefelsaure Kalium durch Einwirkung von Schwefel auf Salpeter bereitete, nannte dasselbe *Sal polychrestum.*

Vorkommen. Das schwefelsaure Kalium findet sich in vielen natürlichen Gewässern, besonders in manchen Mineralwässern und im Meerwasser. Ferner kommt es in der Asche der Pflanzen und in kleiner Menge auch im thierischen Organismus vor.

Darstellung. Das schwefelsaure Kalium wird selten durch Neutralisation von kohlensaurem Kalium mit Schwefelsäure bereitet:

K^2CO^3	+	H^2SO^4	=	K^2SO^4	+	CO^2	+	H^2O,
(138)		(98)		(174)		Kohlensäure-		Wasser
Kohlensaures Kalium		Schwefelsäure		Schwefelsaures Kalium		anhydrid		

da es bei einer Reihe von chemischen Processen als Nebenproduct gewonnen wird. So wird es erzeugt bei der Darstellung der Potasche aus Chlorkalium nach dem Leblanc'schen Verfahren, ferner wird es als Rückstand gewonnen bei der Reinigung der Potasche durch Ausziehen mit Wasser. Auch die Mutterlaugen des Meerwassers, der Salzsoolen, der Kelp- und Vareclaugen liefern nicht unbeträchtliche Mengen an schwefelsaurem Kalium. Der aus saurem schwefelsaurem Kalium bestehende Rückstand, welcher bei der Darstellung der Salpetersäure aus salpetersaurem Kalium erhalten wird, kann durch Neutralisation mit kohlensaurem Kalium in neutrales Salz verwandelt werden. Das auf die eine oder die andere Weise erzielte Product lässt sich leicht durch Umkrystallisation aus heissem Wasser reinigen.

Eigenschaften. Das schwefelsaure Kalium krystallisirt in kleinen farblosen, luftbeständigen, wasserfreien, rhombischen Krystallen von bitterlich-salzigem Geschmacke. Das specifische Gewicht der Krystalle beträgt bei 16° 2,645. Bei Rothgluthhitze schmilzt das Salz und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Setzt man das Erhitzen längere Zeit im

offenen Platintiegel fort, so verflüchtigt es sich in kleiner Menge. Das schwefelsaure Kalium löst sich in 9 bis 10 Thln. kalten und in 4 Thln. heissen Wassers: 100 Thle. Wasser lösen bei 0⁰: 8,45, bei 15⁰: 10,3, bei 100⁰: 26 Thle. K^2SO^4. In Alkohol ist es unlöslich.

Prüfung. Die Reinheit des Salzes ergiebt sich zunächst durch die farblose, trockne Beschaffenheit der Krystalle und durch die vollkommen klare Löslichkeit derselben in obigen Mengenverhältnissen. Die Lösung des Salzes (1 : 10) zeige ferner neutrale Reaction und werde weder durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium — Metalle —, noch durch Salpetersäure enthaltende salpetersaure Silberlösung — Chlorkalium —, noch durch kohlensaure Kaliumlösung — Calcium, Magnesiumverbindungen — verändert.

Eine kleine Menge des Salzes mittelst des Platindrahtes in die nicht leuchtende Flamme gebracht, zeige eine rein violette Färbung. Eine Gelbfärbung, welche mehr als nur ganz vorübergehend auftritt, würde auf die Anwesenheit von Natriumverbindungen hinweisen.

Specifisches Gewicht wässeriger schwefelsaurer Kaliumlösung bei 15⁰ nach Gerlach:

Proc. K^2SO^4:	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Specif. Gew.:	1,0082	1,0163	1,0245	1,0328	1,0410	1,0495	1,0579	1,0664	1,075

Saures schwefelsaures Kalium: $KHSO^4$.

(K: 28,68, H: 0,74, S: 47,05, O: 23,53) oder (K^2O: 34,56, SO^3: 58,82, H^2O: 6,62).

Syn.: *Kali bisulfuricum*, *kalium bisulfuricum*, *kali sulfuricum acidum*, *tartarus vitriolatus acidus*, Kaliumbisulfat.

Darstellung. Das saure schwefelsaure Kalium wird, wie bereits oben erwähnt, als Nebenproduct bei der Darstellung der Salpetersäure aus Salpeter gewonnen (s. dort). Es wird ferner erhalten durch Erhitzen von 13 Thln. des neutralen Salzes mit 8 Thln. concentrirter Schwefelsäure. Die Masse verflüssigt sich hierbei vollständig und erstarrt beim Erkalten zu einer weissen, krystallinischen Masse:

$$\underset{(174)}{K^2SO^4} + \underset{(98)}{H^2SO^4} = \underset{(272)}{2KHSO^4}$$

Eigenschaften. Aus der concentrirten, freie Schwefelsäure enthaltenden Lösung krystallisirt das saure schwefelsaure Kalium in tafelförmigen rhombischen Krystallen, welche in Wasser leicht löslich sind. Aus verdünnter Lösung scheidet sich nur neutrales Salz ab. Ebenso wird das Salz durch Alkohol in neutrales schwefelsaures Kalium und freie Schwefelsäure gespalten. Das saure schwefelsaure Kalium schmilzt bei ungefähr 200⁰, darüber hinaus erhitzt giebt es Wasser ab, und liefert pyroschwefelsaures Kalium : $K^2S^2O^7$, welches gegen 600⁰ sich in Schwefelsäureanhydrid und neutrales schwefelsaures Kalium spaltet:

$$2KHSO^4 = H^2O + K^2S^2O^7$$
$$K^2S^2O^7 = SO^3 + K^2SO^4.$$

Auf diese Zersetzung ist die Anwendung des sauren schwefelsauren Kaliums zum Aufschliessen von Mineralien zurückzuführen.

Schwefelsaures Natrium: $Na^2SO^4 + 10H^2O$.

(Na: 14,28, S: 9,94, O: 19,87, H^2O: 55,91) oder (Na^2O: 19,25, SO^3: 24,84, H^2O: 55,91).

Syn.: *Natrum sulfuricum, natrium sulfuricum, natrum sulfuricum depuratum, sal mirabile Glauberi*, Glaubersalz, Natriumsulfat.

Geschichtliches. Das schwefelsaure Natrium ist zuerst im Jahre 1658 von Glauber, der es bei der Bereitung der Salzsäure aus Kochsalz und Schwefelsäure erhielt, als *Sal mirabile* beschrieben worden.

Vorkommen. Das schwefelsaure Natrium findet sich in kleinerer Menge in vielen Mineralwässern, in den Salzsoolen, ebenso im Meerwasser. Als Mineral führt das schwefelsaure Natrium wasserfrei den Namen: Thenardit, wasserhaltig: Mirabilit. In Verbindung mit schwefelsaurem Calcium kommt dasselbe als Glauberit: $Na^2SO^4 + CaSO^4$, in Verbindung mit schwefelsaurem Magnesium als Astrakanit: $Na^2SO^4 + MgSO^4 + 4H^2O$, in der Natur vor.

Darstellung. Das schwefelsaure Natrium wird in wasserfreiem Zustande in sehr grossen Quantitäten als Ausgangsmaterial für die Sodabereitung (s. dort), durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Chlornatrium dargestellt — Calcinirtes Glaubersalz, Sulfat. Durch Lösen dieses wasserfreien Salzes in Wasser von 33^0 und Erkaltenlassen der Lösung nach dem Filtriren, wird es in das krystallisirte, wasserhaltige Salz übergeführt. In krystallisirtem Zustande wird das schwefelsaure Natrium ferner in grossen Mengen in Stassfurt durch Wechselwirkung concentrirter Lösungen von schwefelsaurem Magnesium (aus Kieserit bereitet) und Chlornatrium, bei Winterkälte, erhalten:

$$MgSO^4 + 7H^2O + 2NaCl + 3H^2O = Na^2SO^4 + 10H^2O + MgCl^2$$

Schwefelsaures Magnesium	Chlornatrium	Wasser	Schwefelsaures Natrium	Chlormagnesium

Auch aus den Mutterlaugen des Meerwassers, der Salzsoolen, sowie bei einer Reihe von technisch chemischen Operationen wird krystallisirtes Glaubersalz als Nebenproduct gewonnen.

Natrium sulfuricum depuratum. Die Reinigung des im Handel vorkommenden krystallisirten Glaubersalzes beschränkt sich auf eine Umkrystallisation aus warmem Wasser. Man löse zu diesem Behufe das zu reinigende Salz in einer gleichen Menge heissen Wassers auf und lasse die filtrirte Lösung erkalten. Die ausgeschiedenen Krystalle sind auf einem Trichter zu sammeln und nach dem Abtropfen, bei gewöhnlicher Temperatur, zwischen Fliesspapier zu trocknen. Rührt man die in der Wärme gesättigte Lösung des schwefelsauren Natriums während des Erkaltens zeitweilig um, so scheidet sich das Salz, in Folge der gestörten Krystallisation, als ein feines Krystallmehl aus.

Eigenschaften. Das schwefelsaure Natrium krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur in grossen, farblosen, monoklinen Säulen, welche 10 Mol. Krystallwasser enthalten. Das specifische Gewicht der Krystalle

beträgt bei 17° 1,48. In trockner Luft verwittert das Salz mit grosser Leichtigkeit, indem es sich zunächst mit einer Schicht von wasserfreiem Salz überzieht, und allmälig dann zu einem weissen Pulver — *Natrum sulfuricum siccum* — zerfällt. Erhitzt schmelzen die Krystalle bei 33° in ihrem Krystallwasser zu einer farblosen Flüssigkeit. In Wasser ist das schwefelsaure Natrium leicht löslich, und zwar nimmt die Löslichkeit bis zu 33°, wo sie das Maximum erreicht, zu, um sich darüber hinaus wieder zu vermindern. So lösen 100 Thle. Wasser bei 0° nur 12 Thle., bei 15° 33,3 Thle., bei 18° 48 Thle., bei 33° 322,6 Thle., bei 50° 263 Thle., bei 100° 238 Thle. krystallisirtes Salz. Erwärmt man eine bei 33° gesättigte Lösung über diese Temperatur hinaus, so findet eine Abscheidung eines wasserärmeren Salzes: $Na^2SO^4 + H^2O$, statt. Lässt man eine derartige bei 33° gesättigte Lösung geschützt vor Staub und Erschütterungen erkalten, so scheiden sich meistens keine Krystalle ab, sondern es entsteht eine für die betreffende Temperatur übersättigte Lösung (s. S. 30), welche erst durch Hineinfallen von Staub oder durch Zusatz einer Spur des festen Salzes, unter beträchtlicher Temperaturerhöhung, zu einem Krystallbrei erstarrt.

Diese übersättigte Lösung des schwefelsauren Natriums enthält dieses Salz mit einem anderen Wassergehalte gelöst: $Na^2SO^4 + 7H^2O$, wenigstens scheidet sich dasselbe daraus bei der freiwilligen Verdunstung über Schwefelsäure oder auf Zusatz von Alkohol in harten rhombischen Krystallen ab.

Das Glaubersalz besitzt einen kühlenden, bitterlich-salzigen Geschmack.

Prüfung. Das im Handel befindliche schwefelsaure Natrium bildet entweder farblose, lockere, nicht durch anhaftende Feuchtigkeit zusammenklebende Krystalle, oder ein mehr oder minder feines, lockeres Krystallmehl — durch gestörte Krystallisation bereitet. Es sei dasselbe in Wasser vollkommen klar zu einer farblosen, neutral reagirenden Flüssigkeit löslich.

Die Lösung des Salzes (1 : 5) werde durch Schwefelwasserstoff und auch durch Schwefelammonium nicht verändert — Metalle —, ebensowenig bewirke ein Zusatz von kohlensaurer Natriumlösung eine Trübung — Calcium- und Magnesiumverbindungen. Durch Salpetersäure enthaltende salpetersaure Silberlösung werde die wässerige Lösung (1 : 5) nur sehr wenig getrübt — Chlornatrium.

Eine Probe der wässerigen Lösung zeige auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaction weder einen Geruch nach Schwefligsäureanhydrid — schwefligsaures Natrium —, noch eine gleichzeitige Abscheidung von Schwefel — unterschwefligsaures Natrium:

$$Na^2SO^3 + H^2SO^4 = Na^2SO^4 + SO^2 + H^2O$$
$$Na^2S^2O^3 + H^2SO^4 = Na^2SO^4 + SO^2 + S + H^2O.$$

Specifisches Gewicht einer wässerigen Lösung von schwefelsaurem Natrium bei 15⁰, nach Gerlach.

Procent $Na^2SO^4 + 10H^2O$	Specifisches Gewicht	Procent $Na^2SO^4 + 10H^2O$	Specifisches Gewicht	Procent $Na^2SO^4 + 10H^2O$	Specifisches Gewicht
1	1,004	11	1,044	21	1,086
2	1,008	12	1,047	22	1,090
3	1,013	13	1,052	23	1,094
4	1,016	14	1,056	24	1,098
5	1,020	15	1,060	25	1,103
6	1,024	16	1,064	26	1,107
7	1,028	17	1,069	27	1,111
8	1,032	18	1,073	28	1,116
9	1,036	19	1,077	29	1,120
10	1,040	20	1,082	30	1,125

Natrum sulfuricum siccum. Reines, krystallisirtes schwefelsaures Natrium werde zu einem groben Pulver zerrieben und an einem trockenen Orte gut bedeckt so lange in dünner Schicht aufbewahrt, bis es zu einem feinen, weissen Pulver vollständig zerfallen ist.

Carlsbader Salz, *Sal thermarum carolinense.* Das natürliche Salz wird in Carlsbad durch Verdampfen des Sprudelwassers gewonnen. Es scheidet sich dabei zunächst kohlensaures und schwefelsaures Calcium, welche in dem Wasser gelöst sind, ab, während aus der concentrirten Mutterlauge schwefelsaures Natrium mit etwas kohlensaurem Natrium und wenig Chlornatrium auskrystallisirt. Künstlich wird dasselbe erhalten durch Krystallisirenlassen einer filtrirten Lösung von 5 Thln. schwefelsaurem Natrium, 2 Thln. kohlensaurem Natrium und 1 Thl. Chlornatrium in 12 Thln. heissem Wasser. Die Lösung ist vor der Krystallisation auf etwa 10 Thle. einzudampfen. Die Mutterlauge ist zu verwerfen.

Saures schwefelsaures Natrium: $NaHSO^4 + H^2O$. Dieses Salz wird wie die Kaliumverbindung bereitet, der sie auch in ihren Eigenschaften entspricht.

Schwefelsaures Ammonium: $(NH^4)^2SO^4$.

(N: 21,21, H: 6,06, S: 24,24, O: 48,49) oder (NH^3: 25,76, H^2O: 13,63, SO^3: 60,61).

Syn.: *Ammonium sulfuricum, ammoniacum sulfuricum*, Ammoniumsulfat.

Darstellung. Das schwefelsaure Ammonium, welches meistens als Ausgangsmaterial zur Darstellung der übrigen Ammoniumverbindungen dient und auch in der Landwirthschaft als Düngesalz eine ausgedehnte Verwendung findet, wird bereitet durch Sättigung von Ammoniak, welches aus den Waschwässern der Gasfabriken durch Destillation mit Aetzkalk freigemacht wird, mit verdünnter Schwefelsäure. Im Kleinen ist das Salz leicht durch Sättigung von Salmiakgeist oder von kohlensaurem Ammonium mit verdünnter Schwefelsäure und Eindampfen der filtrirten Lösung zu erhalten.

Eigenschaften. Das schwefelsaure Ammonium bildet farblose, luftbeständige, rhombische Krystalle, welche isomorph mit denen des schwefelsauren Kaliums sind. Das specifische Gewicht der Krystalle beträgt bei 4^0 1,771. In kaltem Wasser ist das Salz im Verhältnisse von 1 : 1,34, in kochendem nahezu von 1 : 1 löslich. — 100 Thle. Wasser von 10^0 lösen 73,65, von 20^0 76,3, von 100^0 97,5 Thle. $(NH^4)^2SO^4$. In Alkohol ist das schwefelsaure Ammonium nicht löslich.

Erhitzt, schmilzt das Salz gegen 140^0 unter starkem Schäumen und Spritzen. Gegen 280^0 zersetzt sich das schwefelsaure Ammonium unter Entwickelung von Ammoniak, Wasser und Stickstoff. Gleichzeitig findet eine Sublimation von schwefligsaurem Ammonium mit wenig unzersetztem schwefelsaurem Ammonium statt.

Prüfung. Das schwefelsaure Ammonium sei vollständig flüchtig und verhalte sich gegen Reagentien entsprechend dem schwefelsauren Natrium.

Saures schwefelsaures Ammonium: $(NH^4)HSO^4$. Rhombische Krystalle, die aus einer Lösung des neutralen Salzes in concentrirter Schwefelsäure krystallisiren.

Salpetersaure Salze.

KNO^3	$NaNO^3$	NH^4NO^3
Salpetersaures Kalium	Salpetersaures Natrium	Salpetersaures Ammonium.

Salpetersaures Kalium: KNO^3.

(K: 38,61, N: 13,86, O: 47,53) oder (K^2O: 46,54, N^2O^5: 53,46).

Syn.: *Kali nitricum, kalium nitricum, nitrum, nitrum depuratum*, Salpeter, Kalisalpeter, prismatischer Salpeter, Kaliumnitrat.

Geschichtliches. Der Salpeter ist erst mit Sicherheit seit dem 8. Jahrhundert durch Geber bekannt geworden. Das in den alten

naturwissenschaftlichen Schriften mit dem Namen *Nitrum* bezeichnete Salz war kohlensaures Natrium.

Vorkommen. Das salpetersaure Kalium findet sich in kleiner Menge in der Natur sehr verbreitet vor, und zwar meist gemeinsam mit anderen salpetersauren Salzen, namentlich mit salpetersaurem Calcium. So ist z. B. der Salpeter ein wesentlicher Bestandtheil der Ackererde, in welche er als das Product der Zersetzung stickstoffhaltiger, organischer Körper gelangt. An manchen Orten — besonders in Indien, Aegypten, Ungarn — ist der Boden so reich an salpetersauren Salzen, dass der Salpeter an der Oberfläche auswittert — natürlicher Salpeter. Salpetersaures Kalium findet sich ferner in kleiner Menge in vielen natürlichen Gewässern, sowie in vielen Pflanzen.

Darstellung. Eine beträchtliche Menge von Salpeter wird namentlich in südlichen Ländern durch einfaches Auslaugen von salpeterreicher Erde, bisweilen unter Zusatz von etwas Potasche, um das beigemengte salpetersaure Calcium zu zerlegen, gewonnen — indischer Salpeter.

Eine weitere Art der Darstellung des Salpeters ist die in den sogenannten Salpeterplantagen — Plantagensalpeter. In denselben sucht man die Bedingungen, auf denen die Bildung des natürlichen Salpeters beruht, künstlich nachzuahmen. Zu diesem Behufe schichtet man thierische, stickstoffhaltige Abfälle mit Holzasche, Kalk oder kalkhaltiger Erde zu lockern Haufen auf, und setzt dieselben, vor Regen geschützt, der Einwirkung der Luft aus. Von Zeit zu Zeit begiesst man diese Haufen mit Harn, Jauche etc. und arbeitet sie um, damit eine möglichste Berührung mit der Atmosphäre stattfindet. Gehen nämlich stickstoffhaltige organische Körper bei Gegenwart von Luft und Feuchtigkeit und bei Anwesenheit starker Basen oder deren kohlensaurer Salze in Fäulniss über, so enstehen salpetersaure Salze der betreffenden Basen, indem das zunächst gebildete Ammoniak, unter den obwaltenden Bedingungen, zu Salpetersäure oxydirt wird. Nach Verlauf von 2 bis 3 Jahren ist der Salpeterbildungsprocess beendet, und können alsdann die Haufen, in denen er sich vollzogen hat, mit Wasser augelaugt werden. Die Lauge, welche auf diese Weise gewonnen wird, enthält neben salpetersaurem Kalium salpetersaures Calcium und salpetersaures Magnesium. Um letztere Verbindungen zu zerlegen, versetzt man die Lauge mit kohlensaurem Kalium (Holzasche) bis zur schwach alkalischen Reaction:

$Ca(NO^3)^2$	+	K^2CO^3	=	$2KNO^3$	+	$CaCO^3$
Salpetersaures Calcium		Kohlensaures Kalium		Salpetersaures Kalium		Kohlensaures Calcium
$Mg(NO^3)^2$	+	K^2CO^3	=	$2KNO^3$	+	$MgCO^3$
Salpetersaures Magnesium		Kohlensaures Kalium		Salpetersaures Kalium		Kohlensaures Magnesium

Nachdem die klare Flüssigkeit von dem entstandenen Niederschlage getrennt worden ist, wird dieselbe alsdann eingedampft und die sich ausscheidenden Salpeterkrystalle gesammelt. Das auf diese Weise gewonnene Salz wird schliesslich in den Salpeterraffinerien, durch Umkrystallisation, von den beigemengten fremden Salzen — Chlorkalium, Chlornatrium, schwefelsaures Kalium, schwefelsaures Natrium etc. — gereinigt.

Das Verfahren der Salpetergewinnung in den Salpeterplantagen ist in der neueren Zeit mehr und mehr verdrängt worden durch die Darstellung des

sogenannten Conversionssalpeters, welche auf der Umwandlung des salpetersauren Natriums — Chilisalpeter — in salpetersaures Kalium, mittelst Chlorkalium, beruht.

Die Umsetzung bei diesem Verfahren erfolgt nach der Gleichung:

$NaNO^3$	+	KCl	=	KNO^3	+	$NaCl$
Salpetersaures Natrium		Chlorkalium		Salpetersaures Kalium		Chlornatrium

Sie beruht auf der verschiedenen Löslichkeit der vier Salze im kalten und im warmen Wasser:

100 Thle. Wasser von 15⁰ lösen	26	Thle.	KNO^3
„	86,3	„	$NaNO^3$
„	33,4	„	KCl
„	36	„	$NaCl$
100 Thle. Wasser von 100⁰ lösen	247	Thle.	KNO^3
„	168,2	„	$NaNO^3$
„	56,6	„	KCl
„	39,2	„	$NaCl$.

Während also salpetersaures Natrium und Chlornatrium in der Kälte leichter löslich sind als die entsprechenden Kaliumverbindungen, tritt bei 100⁰ der umgekehrte Fall ein. In Folge dessen findet beim Zusammenbringen heiss gesättigter Lösungen von Chlorkalium und von salpetersaurem Natrium in der Wärme eine Umsetzung in schwer lösliches Clornatrium, welches sich ausscheidet und in das am leichtesten lösliche salpetersaure Kalium, welches gelöst bleibt, statt.

Um eine derartige Umsetzung zu bewirken, werden nahezu heiss gesättigte Lösungen äquivalenter Mengen von salpetersaurem Natrium und von Chlorkalium mit einander gemischt (100 Thle. $NaNO^3$ auf 87,6 Thle. KCl), und die Flüssigkeit alsdann so lange erhitzt, bis sie ein specifisches Gewicht von 1,5 zeigt. Das sich hierbei ausscheidende Chlornatrium wird herausgekrückt. Nachdem die Lauge ein specifisches Gewicht von 1,5 erreicht hat, lässt man sie eine kurze Zeit absetzen und dann die klare Flüssigkeit in Krystallisirgefässe fliessen. Durch zeitweises Umrühren der erkaltenden Salpeterlösung erzielt man, dass das gebildete salpetersaure Kalium sich als ein feines Krystallmehl abscheidet, welches man sammelt und nach dem Abtropfen mit kleinen Portionen kalten Wassers wäscht, um es von Chlorverbindungen möglichst zu befreien.

Will man die Reinigung des im Handel befindlichen Salpeters im pharmaceutischen Laboratorium vornehmen, so löst man das Salz in einer gleichen Menge heissen Wassers auf, und lässt die filtrirte Lösung, unter öfterem Umrühren, erkalten.

Das ausgeschiedene Krystallmehl ist alsdann auf einem Trichter zu sammeln, und dasselbe nach dem vollständigen Abtropfen noch mit kleinen Mengen kalten destillirten Wassers so lange auszuwaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit durch Silberlösung gar nicht oder doch nur noch sehr wenig getrübt wird.

Eigenschaften. Das salpetersaure Kalium krystallisirt in wasserfreien, grossen, farblosen, säulenförmigen, rhombischen Prismen, welche gewöhnlich der Länge nach gestreift sind. Die grösseren Krystalle sind häufig hohl und schliessen Mutterlauge ein. Das specifische Gewicht des salpetersauren Kaliums beträgt bei 15⁰ 2,1. Die wässerige Lösung besitzt neutrale Reaction und einen eigenthümlich kühlenden, salzigen

Geschmack. Bei gewöhnlicher Temperatur löst sich der Salpeter in 4 Thln., bei Siedehitze in 0,3 bis 0,4 Thln. Wassers auf. 100 Thle. Wasser lösen nach Gay-Lussac bei:

0^0	$11,5^0$	15^0	18^0	25^0	45^0	$65,5^0$	$97,6^0$	100^0	$114,5^0$	
13,3	22,2	26	29,2	38,4	74,6	125,4	236,4	247	327,4	Thle. KNO^3.

In Alkohol ist er unlöslich. Erhitzt schmilzt der Salpeter bei 340^0; bei höherer Temperatur zersetzt er sich zunächst in salpetrigsaures Kalium: KNO^2, und Sauerstoff, um schliesslich bei fortgesetztem Erhitzen auf sehr hohe Temperatur Kaliumoxyd als Rückstand zu liefern. Auf dieser leichten Abgabe des Sauerstoffes bei höherer Temperatur beruhen die stark oxydirenden Eigenschaften des Salpeters. Fast alle Elemente werden oxydirt, wenn sie in geschmolzenen Salpeter eingetragen oder damit zusammengeschmolzen werden, häufig sogar unter lebhafter Verpuffung und Feuererscheinung. Gold und Silber werden von schmelzendem Salpeter nicht angegriffen. Auf glühende Kohle gestreut, verpufft der Salpeter mit violettem Lichte, und hinterlässt einen stark alkalisch reagirenden Rückstand von kohlensaurem Kalium. Auch die Anwendung des Salpeters in der Feuerwerkerei, sowie seine ausgedehnte Verwendung zur Fabrikation von Schiesspulver, ist auf die stark oxydirende Wirkung bei höherer Temperatur zurückzuführen.

Das Schiesspulver ist ein inniges Gemenge aus 75 Thln. Salpeter, 11,5 Thln. Stangenschwefel und 13,5 Thln. Kohle. Die dazu verwendete Kohle wird aus möglichst harzfreien Hölzern bereitet, so besonders aus den dünneren Aesten des Faulbaums (*Rhamnus frangula*), ferner aus der Erle (*Alnus glutinosa*), der Pappel (*Populus nigra* und *tremula*), der Linde (*Tilia grandiflora* und *parviflora*) etc. Die Mengenverhältnisse in dem Schiesspulver erleiden je nach dem Zwecke desselben mannigfache Abänderungen.

Die Wirkung des Schiesspulvers beruht auf der Bildung grosser Mengen gasförmiger Körper, welche bei der Entzündung entstehen, und in Folge dessen eine kräftige mechanische Leistung ermöglichen. Es entstehen hierbei an Gasen: Kohlensäureanhydrid, Stickstoff, Kohlenoxyd, Wasserstoff, Sauerstoff, Schwefelwasserstoff; an festen Körpern (Rückstand und Rauch): schwefelsaures Kalium, kohlensaures Kalium, Schwefelkalium, unterschwefligsaures Kalium etc.

Prüfung. Das salpetersaure Kalium bilde vollkommen weisse, trockene, luftbeständige Krystalle oder ein krystallinisches Pulver, welches sich in Wasser klar und mit neutraler Reaction auflöse. Die wässerige Lösung des Salpeters (1 : 10) werde durch Zusatz von salpetersäurehaltiger salpetersaurer Silberlösung — Chlorkalium — und von salzsäurehaltiger Chlorbaryumlösung — schwefelsaures Kalium — selbst bei längerem Stehen nur sehr wenig getrübt.

Ebensowenig veranlasse kohlensaure Natriumlösung — Calcium- und Magnesiumverbindungen —, sowie Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium — Metalle — in der wässerigen Salpeterlösung (1 : 10) eine Veränderung.

Etwa vorhandene Natriumsalze (Chlornatrium, salpetersaures Natrium) zeigen sich an durch die anhaltende Gelbfärbung, welche sie der nicht leuch-

tenden Flamme ertheilen, wenn man ein Körnchen des zu prüfenden Salpeters am Platindrahte in dieselbe bringt.

Als *Nitrum tabulatum* oder als *Sal prunellae* war früher der Salpeter in Gestalt von kleinen, weissen, krystallinischen Plätzchen, welche man durch Auftropfenlassen des geschmolzenen Salpeters aus einer seitlich durchbohrten Thonpfeife auf eine kalte Metallplatte erhielt, im Gebrauche.

Specifisches Gewicht einer Lösung von salpetersaurem Kalium bei verschiedenem Gehalt. Temperatur 15° C., nach Gerlach.

Procente KNO^3	Specifisches Gewicht	Procente KNO^3	Specifisches Gewicht	Procente KNO^3	Specifisches Gewicht
1	1,00641	8	1,05197	15	1,09977
2	1,01283	9	1,05861	16	1,10701
3	1,01924	10	1,06524	17	1,11426
4	1,02566	11	1,07215	18	1,12150
5	1,03207	12	1,07905	19	1,12875
6	1,03870	13	1,08596	20	1,13599
7	1,04534	14	1,09286	21	1,14361

Salpetersaures Natrium: $NaNO^3$.

(Na: 27,06, N: 16,47, O: 56,47) oder (Na^2O: 36,47, N^2O^5: 63,53).

Syn.: *Natrum nitricum, natrium nitricum, nitrum cubicum*, Natronsalpeter, Würfelsalpeter, Chilisalpeter, Natriumnitrat.

Geschichtliches. Das salpetersaure Natrium ist von Johann Bohn 1683 entdeckt und später von Duhamel (1736) und Marggraf (1761) näher untersucht worden. Seit dem Jahre 1820 gelangt das Salz aus Amerika in den europäischen Handel.

Vorkommen. Das salpetersaure Natrium findet sich in ausgedehnten Lagern in Peru, und zwar besonders in den Districten Atacama und und Tarapaca. Gemischt mit Sand und Thon findet sich hier das Salz fast unmittelbar unter der Erdoberfläche, in einer Mächtigkeit von 0,3 bis 1,5 Meter und einer Längenausdehnung von circa 30 Meilen. Die Entstehung dieser mächtigen Salpeterlager ist noch nicht mit Sicherheit aufgeklärt worden. Der Stickstoff scheint indessen zur Salpeterbildung von Seepflanzen, welche vielleicht durch Stürme in gewaltigen Mengen in jene Bucht Südamerikas geworfen wurden, geliefert zu sein. Hierfür

spricht auch der Jodgehalt des Chilisalpeters. Aus diesen stickstoffhaltigen Materialien ist wahrscheinlich in Folge eines Processes, welcher dem entspricht, der sich in den sogenannten Salpeterplantagen vollzieht, zunächst salpetersaures Calcium gebildet worden, welches sich allmälig dann mit Chlornatrium zu salpetersaurem Natrium und Chlorcalcium umsetzte.

Gewinnung. Die Gewinnung des Chilisalpeters aus diesem natürlichen Materiale (Caliche genannt) geschieht durch einfaches Auslaugen der zerkleinerten Massen und Eindampfen der geklärten Lösungen zur Krystallisation. Der so erzeugte Salpeter — *Natrum nitricum crudum* — enthält neben hygroskopischem Wasser noch 5 bis 6 Proc. fremde salzartige Beimengungen. Die weitere Reinigung des Rohsalpeters ist in der Weise zu bewirken, dass man denselben in etwas mehr als der gleichen Menge Wassers löst, die Lösung mit kohlensaurem Natrium schwach alkalisch macht — zur Abscheidung von Magnesiumverbindungen —, die filtrirte Lösung bis zur Bildung einer Salzhaut eindampft und die Flüssigkeit alsdann von Zeit zu Zeit umrührt, um nur kleine, wenig Mutterlauge einschliessende Krystalle zu erzielen. Das gebildete Krystallmehl ist schliesslich auf einem Trichter zu sammeln und nach dem vollständigen Abtropfen mit kleinen Mengen kalten destillirten Wassers so lange nachzuwaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit durch Zusatz von salpetersäurehaltiger Silberlösung gar nicht mehr oder doch nur noch sehr wenig getrübt wird. Durch nochmalige Umkrystallisation des auf diese Weise gereinigten Krystallmehles aus heissem Wasser lassen sich leicht grössere Krystalle erhalten.

Eigenschaften. Das salpetersaure Natrium krystallisirt in farblosen, wasserfreien, würfelähnlichen Rhomboëdern, welche in trockner Luft beständig sind, in gewöhnlicher Atmosphäre aber leicht feucht werden. Das specifische Gewicht der Krystalle beträgt bei 15° 2,236. Das Salz schmilzt bei 313°. In kaltem Wasser löst sich das salpetersaure Natrium leichter auf als das Kaliumsalz. Bei gewöhnlicher Temperatur ist zur Lösung etwas mehr als das gleiche Gewicht, bei 100° ungefähr die halbe Menge Wassers erforderlich.

Nach Poggiale lösen 100 Thle. Wasser

bei:	— 6°	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°
	68,8	79,75	84,3	89,55	95,37	102,31	111,13	119,94	129,63

80°	90°	100°	120°
140,72	153,63	168,2	215,3 Thle. $NaNO^3$.

Auch in Alkohol ist das salpetersaure Natrium zum Unterschiede von dem salpetersauren Kalium löslich. Nach Wittstein lösen bei 19° bis 20° 108 Thle. Alkohol von 93 Vol.-Proc. 1 Thl. $NaNO^3$.

In seinem Verhalten gleicht der Natronsalpeter sehr dem Kalisalpeter. Er unterscheidet sich leicht von letzterem durch die Krystallform und die gelbe Flamme, mit der er verpufft, wenn man ihn auf glühende Kohlen wirft. Der Geschmack des Natronsalpeters ist milder und weniger kühlend als der des Kalisalpeters.

Prüfung. Das salpetersaure Natrium bilde farblose, trockne Krystalle, welche sich in Wasser klar und mit neutraler Reaction lösen.

Die wässerige Lösung (1 : 10) werde durch Salpetersäure enthaltende Silberlösung — Chlornatrium — und durch Salzsäure enthaltende Chlorbaryumlösung — schwefelsaures Natrium — selbst bei längerem Stehen gar nicht oder doch nur sehr wenig getrübt. Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium — Metalle — dürfen ebensowenig wie kohlensaure Natriumlösung — Calcium- und Magnesiumverbindungen — eine Trübung in der wässerigen Salpeterlösung veranlassen.

Bromnatrium, Jodnatrium. Die concentrirte (1 : 2), mit 1 bis 2 Tropfen Chlorwasser versetzte Lösung färbe den damit geschüttelten Schwefelkohlenstoff weder braungelb noch rothviolett. Ebensowenig mache sich auf Zusatz von etwas Stärkekleister eine Blaufärbung bemerkbar.

Jodsaures Natrium. Zu der concentrirten aus mehreren Grammen Salz bereiteten Lösung (1 : 2) füge man zunächst verdünnte Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaction, dann etwas Zinkfeile und etwas verdünnten Stärkekleister. Es mache sich alsdann keine Blaufärbung bemerkbar, ebensowenig zeige der Schwefelkohlenstoff, welcher mit jener Mischung aus Salpeterlösung, Zink und Schwefelsäure, ohne Stärkezusatz, geschüttelt wird, eine rothviolette Färbung.

Durch den Wasserstoff, welcher durch das Zink und die verdünnte Schwefelsäure entwickelt wird, wird ein Theil des etwa vorhandenen jodsauren Natriums zu Jodnatrium reducirt:

$$NaJO^3 + 6H = NaJ + 3H^2O,$$

welches dann bei Gegenwart von unzersetztem jodsaurem Salz, durch die Einwirkung der Schwefelsäure, freies Jod abscheidet:

$$5NaJ + NaJO^3 + 3H^2SO^4 = 3Na^2SO^4 + 6J + 3H^2O.$$

Nach Schiff besitzen Lösungen des salpetersauren Natriums bei 20,2⁰ und einem Gehalt von:

Proc. $NaNO^3$:	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
das specif. Gew.:	1,0332	1,0676	1,1035	1,1418	1,1822	1,2239	1,268	1,3155	1,366	1,418

Werthbestimmung des Chilisalpeters.

Bei der ausgedehnten Anwendung, welche der rohe Chilisalpeter als Düngemittel gefunden hat, ist es von Wichtigkeit, auf einfache Weise, mit möglichster Genauigkeit, den Gehalt an Salpetersäure resp. Stickstoff bestimmen zu können. Zu diesem Behufe bestimmt man zunächst in einer Probe des zerriebenen Salzes den Wassergehalt, indem man circa 1 g in einem Platintiegel genau abwägt, diese Menge bei 100⁰ zwei Stunden lang trocknet, sie hierauf nach dem Erkalten im Exsiccator wägt und diese Operationen so lange wiederholt, bis das Gewicht ein constantes geworden ist. Der Gewichtsverlust entspricht dem Gehalte an Wasser. Verloren z. B. 1,225 g Salpeter 0,0335 g an Gewicht, so entspricht dies einem Gehalte von 2,73 Proc. Wasser:

$$1,225 : 0,0335 = 100 : x,$$
$$x = 2,73.$$

Dieselbe Menge Chilisalpeter, welche durch Trocknen von Wasser vollständig befreit war, wird sodann in dem Tiegel mit ungefähr der dreifachen

Menge dichromsauren Kaliums, welches zuvor ebenfalls sorgfältig getrocknet oder besser zuvor geschmolzen war, mittelst eines dünnen Glasstabes innig gemischt. Der Tiegel ist sodann mit Inhalt wieder genau zu wägen und nun mit aufgelegtem concavem Deckel schwach zu erhitzen. Im Anfange der Operation ist das Erhitzen auf einer sehr kleinen Flamme vorzunehmen, damit durch zu heftige Einwirkung nicht ein starkes Spritzen der Masse veranlasst werde:

$2\,NaNO^3$	+	$K^2Cr^2O^7$	=	K^2CrO^4	+	Na^2CrO^4	+	N^2O^5
Salpetersaures Natrium		Dichromsaures Kalium		Chromsaures Kalium		Chromsaures Natrium		Salpetersäure-anhydrid

Findet keine Gasentwickelung mehr statt, so steigert man allmälig die Temperatur bis zur eben beginnenden Rothgluth. Der Deckel des Tiegels ist während des Erhitzens nicht abzunehmen. Schliesslich ist derselbe mit der Flamme von oben her zu erwärmen, um die etwa daran gespritzten Partikelchen ebenfalls zum Schmelzen zu bringen. Man lässt schliesslich den Tiegel im Exsiccator erkalten, hebt den Deckel auf, um etwa noch in dem Tiegel vorhandene Dämpfe durch Luft zu ersetzen, und wägt. Diese Operationen sind so lange zu wiederholen, bis das Gewicht ein constantes geworden ist. Der schliesslich sich ergebende Gewichtsverlust entspricht dem Gehalte an N^2O^5.

Hätten z. B. jene zur Wasserbestimmung verwendeten 1,225 g Salpeter hierbei noch 0,7183 g an Gewicht verloren, so entspräche diese Menge dem Gehalte an N^2O^5. Wollte man daraus den Procentgehalt an Stickstoff oder die Menge des wirklich vorhandenen reinen salpetersauren Natriums berechnen, so wäre dies nach folgenden Gleichungen zu bewirken:

a. $\underset{108}{N^2O^5} : \underset{28}{2\,N} = 0{,}7183 : x,$

$x = 0{,}1862$ Stickstoff.

$1{,}225 : 0{,}1862 = 100 : x,$

$x = 15{,}20$ Proc. Stickstoff.

b. $\underset{108}{N^2O^5} : \underset{170}{2\,NaNO^3} = 0{,}7183 : x,$

$x = 1{,}1306\ NaNO^3$.

$1{,}225 : 1{,}1306 = 100 : x,$

$x = 92{,}29$ Proc. salpetersaures Natrium.

Bei vollständigen Analysen pflegt man noch auf gewichtsanalytischem Wege den Gehalt an Chlor und Schwefelsäure aus besonderen Proben zu bestimmen und diesen dann auf Chlornatrium und schwefelsaures Natrium zu berechnen.

Als Beispiel für die Zusammensetzung des gewöhnlichen Chilisalpeters diene nachstehende von R. Wagner publicirte Analyse:

Salpetersaures Natrium . .	$NaNO^3$	94,03
Salpetrigsaures Natrium .	$NaNO^2$	0,31
Chlornatrium	$NaCl$	1,52
Schwefelsaures Natrium .	Na^2SO^4	0,92
Jodsaures Natrium	$NaJO^3$	0,29
Chlorkalium	KCl	0,64
Chlormagnesium	$MgCl^2$	0,93
Borsäure	H^3BO^3	Spur
Wasser	H^2O	1,36
		100,00

Salpetersaures Ammonium: NH^4NO^3. Durch Neutralisiren von Ammoniakflüssigkeit oder von kohlensaurem Ammonium mit Salpetersäure zu bereiten. Farblose, an der Luft zerfliessende, in Wasser unter bedeutender Wärmeabsorption lösliche, rhombische Säulen.

Salpetrigsaures Kalium: KNO^2. *Kalium nitrosum.* Das salpetrigsaure Kalium wird erhalten durch Erhitzen des salpetersauren Kaliums oder besser durch Erhitzen eines Gemisches aus 1 Thl. salpetersaurem Kalium und 2 Thln. metallischem Blei. Zu diesem Behufe schmilzt man den Salpeter in einem eisernen Grapen, setzt das Blei allmälig zu und rührt mit einem eisernen Spatel um, bis alles Blei oxydirt ist:

KNO^3	+	Pb	=	KNO^2	+	PbO
Salpetersaures Kalium		Blei		Salpetrigsaures Kalium		Bleioxyd

Die erkaltete Masse wird mit Wasser ausgelaugt, die Lösung filtrirt und das Filtrat durch Einleiten von Kohlensäure zunächst vom Blei befreit. Durch Eindampfen nach der nochmaligen Filtration und Krystallisirenlassen kann der in der Lösung noch enthaltene Salpeter entfernt werden. Das leicht lösliche salpetrigsaure Kalium verbleibt in der letzten Mutterlauge, aus der es in zerfliesslichen kleinen Krystallen sich abscheidet. Meistens verdampft man die durch wiederholte Auskrystallisation möglichst vom Salpeter befreite Mutterlauge zur Trockne, erhitzt den Rückstand zum Schmelzen und giesst das Salz in Stangen aus.

Phosphorsaure Salze.

KH^2PO^4 Einbasisch phosphorsaures Kalium	$NaH^2PO^4 + H^2O$ Einbasisch phosphorsaures Natrium	$(NH^4)H^2PO^4$ Einbasisch phosphorsaures Ammonium
K^2HPO^4 Zweibasisch phosphorsaures Kalium	$Na^2HPO^4 + 12H^2O$ Zweibasisch phosphorsaures Natrium	$(NH^4)^2HPO^4$ Zweibasisch phosphorsaures Ammonium
K^3PO^4 Neutrales phosphorsaures Kalium	$Na^3PO^4 + 12H^2O$ Neutrales phosphorsaures Natrium	$(NH^4)^3PO^4 + 3H^2O$ Neutrales phosphorsaures Ammonium

Durch Neutralisation von freier Phosphorsäure mit kohlensauren Alkalien entstehen im Allgemeinen nur die zweibasisch phosphorsauren Salze. Dampft man diese mit überschüssiger Phosphorsäure ein, so bilden sich die einbasischen Salze, wogegen durch Erhitzen der zweibasischen Salze mit kohlensaurem Alkali oder Alkalihydroxyd die neutralen oder dreibasischen Verbindungen erzeugt werden.

Die Kaliumsalze der Phosphorsäure finden sich zum Theil fertig gebildet im thierischen Organismus vor. Das einbasische Salz: KH^2PO^4, bildet grosse, farblose, quadratische Krystalle; das zweibasische Salz: K^2HPO^4, ist

nur schwierig krystallisirbar; das dreibasische oder neutrale Salz: K^3PO^4, krystallisirt in kleinen, farblosen Krystallen.

Einbasisch phosphorsaures Natrium: $NaH^2PO^4 + H^2O$, findet sich im Harn. Dasselbe krystallisirt in rhombischen Säulen.

Zweibasisch phosphorsaures Natrium: $Na^2HPO^4 + 12H^2O$.

(Na: 12,85, H: 0,28, P: 8,66, O: 17,87, H^2O: 60,34)
oder (Na^2O: 17,32, P^2O^5: 19,83, H^2O: 62,85 {Const. W.: 2,51, Kryst. W.: 60,34}).

Syn.: *Natrum phosphoricum, natrium phosphoricum, sal mirabile perlatum*, gewöhnliches oder officinelles phosphorsaures Natrium, Natriumphosphat.

Geschichtliches. Das phosphorsaure Natrium wurde zuerst von Hellot (1735) als ein Bestandtheil des Harns erkannt.

Darstellung. Eine beliebige Menge officineller Phosphorsäure — auch *Acidum phosphoricum ex ossibus* kann hierzu Verwendung finden — werde in einer geräumigen Porcellanschale im Dampfbade erwärmt und dieselbe alsdann mit so viel kohlensaurer Natriumlösung versetzt, bis die heisse Lösung eine schwach alkalische Reaction angenommen hat. Die Flüssigkeit ist hierauf zu filtriren, zur Krystallisation einzudampfen und die abgeschiedenen Krystalle, nach dem Abtropfen, zwischen Fliesspapier, ohne Anwendung von Wärme, zu trocknen. 100 Thle. officinelle Phosphorsäure (20 Proc. H^3PO^4) werden zur Neutralisation etwa 60 Thle. krystallisirtes, kohlensaures Natrium erfordern:

H^3PO^4	$+ Na^2CO^3 + 10H^2O =$	Na^2HPO^4	$+ CO^2$	$+ 11H^2O$
Phosphorsäure (98 = 490 v. 20 Proc.)	Kohlensaures Natrium (286)	Zweibasisch phosphorsaures Natrium	Kohlensäure-anhydrid	Wasser

100 Thle. officinelle Phosphorsäure (20 Proc. H^3PO^4) werden der Theorie nach 73 Thle. phosphorsaures Natrium liefern:

$$\underset{(490 \text{ v. } 20 \text{ Proc.})}{H^3PO^4} : \underset{(358)}{Na^2HPO^4 + 12H^2O} = 100 : x,$$
$$x = 73{,}06.$$

Im Grossen wird das phosphorsaure Natrium aus Knochenasche dargestellt. Zu diesem Behufe digerirt man die fein gemahlenen, weiss gebrannten Knochen mit verdünnter Schwefelsäure — 100 Thle. Knochen auf 100 Thle. 50 Proc. H^2SO^4 enthaltende Säure —, trennt die Lösung des sauren phosphorsauren Calciums von dem gebildeten schwefelsauren Calcium und sucht dieselbe durch Eindampfen noch möglichst von letzterem zu befreien. Nach nochmaliger Filtration wird die Lösung mit kohlensaurem Natrium schwach alkalisch gemacht und die Flüssigkeit, nachdem sie von dem kohlensauren Calcium getrennt worden ist, zur Krystallisation eingedampft. Die abgeschiedenen Krystalle sind durch Umkrystallisation aus Wasser zu reinigen:

$Ca^3(PO^4)^2$	$+$	$2H^2SO^4$	$=$	$CaH^4(PO^4)^2$	$+$	$2CaSO^4$
Neutrales phosphorsaures Calcium		Schwefelsäure		Saures phosphorsaures Calcium		Schwefelsaures Calcium

$CaH^4(PO^4)^2$	$+$	$2Na^2CO^3$	$=$	$2Na^2HPO^4$	$+$	$CaCO^3$	$+$	CO^2	$+$	H^2O
Saures phosphorsaures Calcium		Kohlensaures Natrium		Zweibasisch phosphorsaures Natrium		Kohlensaures Calcium		Kohlensäureanhydrid		Wasser

Eigenschaften. Das zweibasisch phosphorsaure Natrium krystallisirt in farblosen, monoklinen Säulen, welche an der Luft leicht verwittern. Das specifische Gewicht der Krystalle beträgt bei 16⁰ 1,523. Das Salz löst sich in $6^1/_2$ Thln. Wassers von 15⁰ und in $^2/_5$ Thln. von 100⁰ zu einer farblosen, schwach alkalisch reagirenden Flüssigkeit, welche Kohlensäureanhydrid in grosser Menge absorbirt. Durch die Kohlensäure wird dem zweibasisch phosphorsauren Natrium ein Theil des Natriums entzogen, indem einbasisch phosphorsaures Salz und saures kohlensaures Natrium gebildet werden:

Na^2HPO^4	$+$	CO^2	$+$	H^2O	$=$	NaH^2PO^4	$+$	$NaHCO^3$
Zweibasisch phosphorsaures Natrium		Kohlensäureanhydrid		Wasser		Einbasisch phosphorsaures Natrium		Saures kohlensaures Natrium

Der Geschmack des phosphorsauren Natriums ist ein kühlend salziger.

In Alkohol ist das zweibasisch phosphorsaure Natrium unlöslich. Ueber 33⁰ scheidet sich das Salz aus gesättigten Lösungen in nicht verwitternden Krystallen, welche nur 7 Mol. Krystallwasser enthalten, ab.

Das gleiche Salz: $Na^2HPO^4 + 7H^2O$, wird erhalten, wenn die mit 12 Mol. Wasser krystallisirte Verbindung längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft aufbewahrt wird, indem dasselbe hierbei 5 Mol. seines Krystallwassers abgiebt. Durch längeres Trocknen bei 100⁰ verliert das zweibasisch phosphorsaure Natrium das gesammte Krystallwasser. Bei längerer Aufbewahrung an der Luft nimmt jedoch das wasserfreie Salz allmälig wieder 7 Mol. Wasser auf und geht in Folge dessen in die luftbeständige Verbindung: $Na^2HPO^4 + 7H^2O$, über.

Die wässerige Lösung des zweibasisch phosphorsauren Natriums giebt mit den Salzen der alkalischen Erdmetalle und der Metalle Niederschläge der entsprechenden phosphorsauren Salze. Salpetersaures Silber veranlasst eine gelbe Fällung von phosphorsaurem Silber, dabei nimmt die Mischung eine saure Reaction an:

Na^2HPO^4	$+$	$3AgNO^3$	$=$	Ag^3PO^4	$+$	$2NaNO^3$	$+$	HNO^3
Zweibasisch phosphorsaures Natrium		Salpetersaures Silber		Phosphorsaures Silber		Salpetersaures Natrium		Salpetersäure

Erhitzt man das Salz längere Zeit auf 250⁰ oder kurze Zeit zur gelinden Rothgluth, so verwandelt es sich in pyrophosphorsaures Natrium, welches dann mit Silberlösung einen rein weissen Niederschlag von pyrophosphorsaurem Silber: $Ag^4P^2O^7$, liefert, ohne dass die Lösung dabei saure Reaction annimmt:

$2Na^2HPO^4$	=	H^2O	+	$Na^4P^2O^7$
Zweibasisch phosphorsaures Natrium		Wasser		Pyrophosphorsaures Natrium

$Na^4P^2O^7$	+	$4AgNO^3$	=	$Ag^4P^2O^7$	+	$4NaNO^3$
Pyrophosphorsaures Natrium		Salpetersaures Silber		Pyrophosphorsaures Silber		Salpetersaures Natrium

Prüfung. Die normale Beschaffenheit des officinellen phosphorsauren Natriums ergiebt sich ausser durch vorstehende Merkmale noch durch folgendes Verhalten: Die wässerige Lösung desselben, ebensowenig wie das Salz selbst, zeige bei Zusatz einer Säure (Salzsäure oder Salpetersäure) ein Aufbrausen — kohlensaures Natrium.

Je eine Probe der wässerigen Lösung des phosphorsauren Natriums (1 : 10) werde auf Zusatz von Salpetersäure und salpetersaurer Silberlösung — Chlornatrium — und von Salzsäure und Chlorbaryumlösung — schwefelsaures Natrium — gar nicht oder doch nur sehr wenig getrübt.

Metalle. Sättigt man die concentrirte wässerige Lösung des phosphorsauren Natriums, nachdem sie zuvor mit Salzsäure sauer gemacht worden ist, mit Schwefelwasserstoff, so zeige sich auch bei längerem Stehen keine farbige Trübung, ebensowenig werde dieselbe auf Zusatz von Schwefelammonium verursacht.

Arsen. Soll das phosphorsaure Natrium noch speciell auf Arsen geprüft werden, so kann dies in folgender Weise geschehen: Einige Gramme des zu prüfenden Salzes werden heiss in der doppelten Menge Salzsäure gelöst, die Lösung mit dem doppelten Volumen gesättigter Zinnchlorürlösung versetzt (siehe S. 148) und das Gemisch 30 bis 50 Minuten im Wasserbade erwärmt. Es mache sich keine Braunfärbung der Lösung von abgeschiedenem Arsen bemerkbar.

Auch durch Eintragen der wässerigen Lösung des phosphorsauren Natriums in den Marsh'schen Apparat (s. S. 287) kann Arsen auf das Empfindlichste nachgewiesen werden.

Neutrales- oder dreibasisch phosphorsaures Natrium: $Na^3PO^4 + 12H^2O$, bildet sechsseitige, in Wasser leicht lösliche Prismen.

Einbasisch phosphorsaures Ammonium: $(NH^4)H^2PO^4$, krystallisirt in Quadratoctaëdern.

Zweibasisch phosphorsaures Ammonium: $(NH^4)^2HPO^4$.

(N: 21,21, H: 6,82, P: 23,48, O: 48,49)
oder $(NH^4)^2O$: 39,39, H^2O: 6,82, P^2O^5: 53,79).

Syn.: *Ammonium phosphoricum*, officinelles phosphorsaures Ammoniak, Ammoniumphosphat.

Darstellung. Das phosphorsaure Ammonium wird erhalten durch Eindampfen einer Lösung von Phosphorsäure, welche man zuvor mit Ammoniakflüssigkeit oder mit kohlensaurem Ammonium schwach alkalisch gemacht hat. Während des Eindampfens ist es jedoch erforderlich, die Flüssigkeit beständig durch zeitweiligen Zusatz von etwas Ammoniakflüssigkeit schwach ammoniakalisch zu halten;

$$H^3PO^4 + 2NH^4OH = (NH^4)^2HPO^4 + 2H^2O$$

Phosphorsäure — Ammoniumhydroxyd — Phosphorsaures Ammonium — Wasser

100 Thle. officineller, 20 Proc. H^3PO^4 enthaltender Phosphorsäure müssen theoretisch 26,9 Thle. zweibasisch phosphorsaures Ammonium liefern:

$$\underset{(490 \text{ v. } 20 \text{ Proc.})}{H^3PO^4} : \underset{(132)}{(NH^4)^2HPO^4} = 100 : x,$$

$$x = 26,9.$$

Eigenschaften. Das zweibasisch phosphorsaure Ammonium krystallisirt in grossen, farblosen, monoklinen Krystallen, welche leicht in Wasser (1 : 4 bei 15°) mit neutraler oder schwach alkalischer Reaction löslich sind. Das specifische Gewicht der Krystalle beträgt 1,619 bei 15°. Bei der Aufbewahrung erleiden die Krystalle langsam eine theilweise Zersetzung, indem Ammoniak entweicht und einbasisches Salz gebildet wird:

$$(NH^4)^2HPO^4 = NH^3 + (NH^4)H^2PO^4.$$

Schneller wird diese Umwandlung durch Kochen der wässerigen Lösung bewirkt.

Geglüht hinterlässt das Salz, ebenso wie die beiden übrigen phosphorsauren Ammoniumverbindungen Metaphosphorsäure:

$$(NH^4)^2HPO^4 = 2NH^3 + H^2O + HPO^3.$$

Die Prüfung des officinellen Salzes ist entsprechend der des phosphorsauren Natriums auszuführen.

Neutrales phosphorsaures Ammonium: $(NH^4)^3PO^4 + 3H^2O$, findet sich bisweilen im Guano; es bildet kleine nadel- oder säulenförmige Krystalle.

Phosphorsaures Natrium-Ammonium: $Na(NH^4)HPO^4 + 4H^2O$.

(Na: 11,01, N: 6,69, H: 2,39, P: 14,84, O: 30,62, H^2O: 34,45)
oder (Na^2O: 14,83, $(NH^4)^2O$: 12,44, P^2O^5: 33,97, H^2O: 38,76, {Const. W.: 4,31, Kryst. W.: 34,45}).

Syn.: *Sal microcosmicum*, Phosphorsalz.

Vorkommen. Das Phosphorsalz findet sich im Guano und im Harne, welcher in Fäulniss übergegangen ist.

Darstellung. Behufs Bereitung dieses Salzes neutralisirt man in einer Porcellanschale 10 Thle. officineller Phosphorsäure, welche man zuvor auf die Hälfte etwa eingedampft hat, mit Ammoniakflüssigkeit, löst dann in dieser Flüssigkeit 8 Thle. zerriebenes, krystallisirtes, phosphorsaures Natrium: $Na^2HPO^4 + 12H^2O$, auf und fügt noch Ammoniakflüssigkeit bis zur alkalischen Reaction zu. Nach der Filtration wird die Lösung zur Krystallisation bei Seite gesetzt und sind schliesslich die abgeschiedenen Krystalle nach dem Abtropfen zwischen Fliesspapier zu trocknen;

a. $H^3PO^4 + 2NH^4OH = (NH^4)^2HPO^4 + 2H^2O$

Phosphorsäure — Ammoniumhydroxyd — Zweibasisch phosphorsaures Ammonium — Wasser

b. $Na^2HPO^4 + (NH^4)^2HPO^4 = 2Na(NH^4)HPO^4$

Zweibasisch phosphorsaures Natrium — Zweibasisch phosphorsaures Ammonium — Phosphorsalz

Die Mutterlauge liefert nach dem Eindampfen mit etwas Ammoniakflüssigkeit eine weitere Krystallisation. Auch durch Auflösen von 6 Thln. zweibasisch phosphorsaurem Natrium und 1 Thl. Chlorammonium in 2 Thln. heissen Wassers und Erkaltenlassen der Flüssigkeit lässt sich das Phosphorsalz erhalten:

$$Na^2HPO^4 + NH^4Cl = Na(NH^4)HPO^4 + NaCl$$

Zweibasisch phosphorsaures Natrium — Chlorammonium — Phosphorsalz — Chlornatrium

Das gleichzeitig gebildete Chlornatrium bleibt grösstentheils in der Mutterlauge. Soll das auf diese Weise erhaltene Phosphorsalz von beigemengtem Chlornatrium befreit werden, so ist es aus Wasser, welches etwas Ammoniakflüssigkeit enthält, umzukrystallisiren.

Eigenschaften. Das phosphorsaure Natrium-Ammonium bildet farblose, monokline Krystalle vom specif. Gew. 1,554 bei 15°, welche in Wasser leicht löslich sind. Erhitzt schmilzt das Salz leicht und erleidet dabei unter Abgabe von Wasser und Ammoniak eine Zersetzung in metaphosphorsaures Natrium: $NaPO^3$:

$$Na(NH^4)HPO^4 = NaPO^3 + H^2O + NH^3.$$

Auf dieser leichten Zersetzung beruht die ausgedehnte Anwendung des Phosphorsalzes zu Löthrohrversuchen — Phosphorsalzperlen. Das dabei erzeugte metaphosphorsaure Natrium besitzt die Fähigkeit, Metalloxyde zu lösen und ermöglicht die dabei auftretende Färbung der Perle ein Erkennen der betreffenden Metalle.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Phosphorsalzes ergiebt sich durch obige Kennzeichen. Es enthalte nur sehr geringe Mengen von Chlorverbindungen; salpetersaure Silberlösung verursache mithin in der mit Salpetersäure sauer gemachten Lösung nur eine schwache Trübung.

Pyrophosphorsaure Salze.

$K^2H^2P^2O^7$ Saures pyrophosphorsaures Kalium	$Na^2H^2P^2O^7$ Saures pyrophosphorsaures Natrium	$(NH^4)^2H^2P^2O^7$ Saures pyrophosphorsaures Ammonium
$K^4P^2O^7$ Neutrales pyrophosphorsaures Kalium	$Na^4P^2O^7 + 10H^2O$ Neutrales pyrophosphorsaures Natrium	$(NH^4)^4P^2O^7$ Neutrales pyrophosphorsaures Ammonium

Die neutralen pyrophosphorsauren Salze entstehen durch Neutralisation der Pyrophosphorsäure: $H^4P^2O^7$, mit den Hydroxyden oder den kohlensauren Salzen der Alkalimetalle; das Kalium- und Natriumsalz

kann auch durch schwaches Glühen der entsprechenden zweibasisch phosphorsauren Verbindung erhalten werden. Die sauren pyrophosphorsauren Salze werden gebildet durch Lösen der neutralen Salze in Essigsäure und Fällen der Lösung mit Alkohol.

Neutrales pyrophosphorsaures Natrium: $Na^4P^2O^7 + 10H^2O$.

(Na: 20,63, P: 13,90, O: 25,11, H^2O: 40,36)
oder (Na^2O: 27,80, P^2O^5: 31,84, H^2O: 40,36).

Syn.: *Natrum pyrophosphoricum*, *natrium pyrophosphoricum*, pyrophosphorsaures Natron, Natriumpyrophosphat.

Darstellung. Das pyrophosphorsaure Natrium wird gewonnen durch längeres Erhitzen von verwittertem, zweibasisch phosphorsaurem Natrium — *Natrum phosphoric. offic.* — auf 250° oder schneller durch Erhitzen desselben bis zur schwachen Rothgluth:

$$2Na^2HPO^4 = Na^4P^2O^7 + H^2O.$$

Der Rückstand ist in heissem Wasser zu lösen und die filtrirte Flüssigkeit zur Krystallisation einzudampfen.

100 Thle. $Na^2HPO^4 + 12H^2O$ liefern theoretisch 62,29 Thle. $Na^4P^2O^7 + 10H^2O$:

$$\underset{(716)}{2(Na^2HPO^4 + 12H^2O)} : \underset{(446)}{Na^4P^2O^7 + 10H^2O} = 100 : x,$$
$$x = 62,29.$$

Eigenschaften. Das pyrophosphorsaure Natrium krystallisirt in grossen, farblosen, luftbeständigen, klinorhombischen Säulen. Gelinde erwärmt verliert das Salz Krystallwasser; bei vermehrter Wärme schmilzt es und erstarrt beim Erkalten zu einer durchscheinenden Masse. Im kalten Wasser löst sich das pyrophosphorsaure Natrium im Verhältnisse von 1:10; 100 Thle. Wasser von 10° lösen 6,81, von 20° lösen 10,92 Thle., im heissen Wasser nahezu im Verhältnisse von 1 : 1; 100 Thle. Wasser von 100° lösen 93,11 Thle. In Alkohol ist das Salz unlöslich. Die wässerige Lösung desselben reagirt schwach alkalisch. Durch Kochen erleidet dieselbe keine Veränderung. Salpetersaure Silberlösung veranlasst eine rein weisse Fällung von pyrophosphorsaurem Silber: $Ag^4P^2O^7$, — Unterschied vom phosphorsauren Natrium.

Prüfung. Die Prüfung des Salzes ist, nachdem man sich von der Identität desselben mit pyrophosphorsaurem Natrium durch obiges Verhalten überzeugt hat, in gleicher Weise wie die des *Natrum phosphoricum offic.* zu bewirken.

Metaphosphorsaures Kalium: KPO^3, und metaphosphorsaures Natrium: $NaPO^3$, entstehen durch Glühen der einbasisch phosphorsauren Salze; letzteres auch durch Glühen von Phosphorsalz.

Unterphosphorigsaures Natrium: $NaH^2PO^2 + H^2O$.

Syn.: *Natrum hypophosphorosum, natrium hypophosphorosum, hypophosphite de soude*, Natriumhypophosphit.

Darstellung. Dieses Salz wird am geeignetsten durch Zerlegung des unterphosphorigsauren Calciums — siehe dort — mittelst kohlensaurer Natriumlösung, ohne Anwendung von Wärme, erhalten:

$CaH^4(PO^2)^2$	+	Na^2CO^3	=	$2NaH^2PO^2$	+	$CaCO^3$
Unterphosphorigsaures Calcium		Kohlensaures Natrium		Unterphosphorigsaures Natrium		Kohlensaures Calcium

Die von dem ausgeschiedenen kohlensauren Calcium abfiltrirte Flüssigkeit ist bei sehr niedriger Temperatur oder besser im Vacuum über Schwefelsäure zur Trockne zu verdampfen. Durch Lösen des Rückstandes in Alkohol und freiwilliges Verdunsten der Lösung kann das Salz auch krystallisirt erhalten werden.

Eigenschaften. Das unterphosphorigsaure Natrium bildet kleine, weisse, tafelförmige Krystalle, welche sehr hygroskopisch sind. In Wasser und Alkohol ist es leicht löslich. Erhitzt zersetzt es sich unter Abgabe von sich entzündendem Phosphorwasserstoff:

$$2NaH^2PO^2 = Na^2HPO^4 + PH^3.$$

Prüfung. Das Salz sei weiss und trocken; es löse sich in Wasser leicht zu einer schwach alkalisch reagirenden Flüssigkeit auf, welche durch Zusatz von Alkohol ebensowenig wie durch Zusatz von verdünnter Chlorcalciumlösung getrübt wird — kohlensaures-, phosphorsaures Natrium. Die wässerige Lösung erleide auch durch Zusatz von oxalsaurem Ammonium keine Trübung — Kalksalz.

Arsenigsaure Salze.

Die Salze der arsenigen Säure sind nur sehr unvollkommen bekannt. Im arzneilichen Gebrauche befindet sich eine Lösung des metarsenigsauren Kaliums: $KAsO^2$, unter dem Namen *Liquor kali arsenicosi.*

Liquor kali arsenicosi.

Syn.: *Solutio arsenicalis Fowleri*, Fowler'sche Tropfen.

Darstellung. Ein Theil zerriebenes Arsenigsäureanhydrid werde in einem Reagenzglase oder in einem kleinen Kolben mit einem Theile reinen kohlensauren Kaliums und einem Theile Wassers so lange gekocht, bis eine klare Lösung erzielt ist. Die auf diese Weise gewonnene Lösung von arsenigsaurem Kalium ist hierauf mit soviel Wasser zu verdünnen, dass das Gewicht der

ganzen Flüssigkeit 90 Thle. beträgt. 90 Thle. *Liquor kali arsenicosi* enthalten somit einen Theil Arsenigsäureanhydrid: As^2O^3.

Die arsensaure Salze der Alkalimetalle gleichen in ihrer Zusammensetzung sowohl als auch in ihrer Darstellung den phosphorsauren Salzen, mit denen sie isomorph sind.

Antimonsaure Salze.

Von den Salzen der Antimonsäuren (siehe dort) ist besonders das Kaliumsalz der Metantimonsäure: $KSbO^3$, und das der Pyroantimonsäure: $K^2H^2Sb^2O^7$, von Interesse.

Metantimonsaures Kalium: $KSbO^3$.

(K: 18,84, Sb: 57,97, O: 23,19) oder (K^2O: 22,70, Sb^2O^5: 77,30).

Syn.: *Kali stibicum*, *antimonium diaphoreticum ablotum*, Kaliummetantimoniat.

Darstellung. 1 Thl. fein gepulvertes metallisches Antimon wird innig mit 3 Thln. salpetersaurem Kalium gemischt und alsdann das Gemenge in einen zum Glühen erhitzten Tiegel in kleinen Portionen eingetragen. Mit dem Eintragen einer neuen Portion ist jedesmal so lange zu warten, bis dass die graue Farbe der zuvor eingetragenen Portion verschwunden ist. Ein Bedecken des Tiegels beschleunigt die Einwirkung. Ist die ganze Menge des Gemisches in den Tiegel allmälig eingetragen worden, so glüht man dasselbe noch einige Zeit, nimmt dann die breiartige Masse mit einem blanken eisernen Spatel heraus, zerreibt dieselbe nach dem Erkalten mit Wasser zu einem feinen Pulver und wäscht letzteres schliesslich so lange mit Wasser aus, bis in der ablaufenden Flüssigkeit mittelst Schwefelsäure und Eisenvitriol (s. unten) keine Salpetersäure mehr nachzuweisen ist.

Die nach dem Verpuffen in dem Tiegel zurückbleibende, aus einem Gemenge von metantimonsaurem-, salpetersaurem- und salpetrigsaurem Kalium bestehende Masse führte früher den Namen *Antimonium diaphoreticum non ablotum*: unausgewaschener, schweisstreibender Spiessglanz.

100 Thle. Antimon müssen theoretisch 172,5 Thle. metantimonsaures Kalium liefern:

$$\underset{(120)}{Sb} : \underset{(207)}{KSbO^3} = 100 : x,$$
$$x = 172,5.$$

Eigenschaften. Das metantimonsaure Kalium bildet ein weisses, nicht schmelzbares Pulver, welches in kaltem Wasser fast unlöslich ist. Kocht man dasselbe jedoch längere Zeit mit Wasser, so löst es sich allmälig auf, indem es sich in einbasisch antimonsaures Kalium: $KH^2SbO^4 + 1\frac{1}{2}H^2O$, verwandelt. Letztere Verbindung scheidet sich beim Eindampfen jener wässerigen Lösung bis zur Syrupconsistenz in körnigen Krystallen ab.

Schmilzt man das metantimonsaure Kalium oder auch die freie Metantimonsäure mit einem Ueberschusse von Kaliumhydroxyd, so entsteht neutrales pyroantimonsaures Kalium: $K^4Sb^2O^7$:

$$2\,KSbO^3 + 2\,KHO = K^4Sb^2O^7 + H^2O.$$

Letzteres Salz ist jedoch nur bei Gegenwart von viel überschüssigem Kaliumhydroxyd beständig. Schon durch Wasser wird es in saures pyroantimonsaures Kalium: $K^2H^2Sb^2O^7$, zerlegt.

Das saure pyroantimonsaure Kalium scheidet sich aus der wässerigen Lösung mit 6 Mol. Krystallwasser: $K^2H^2Sb^2O^7 + 6\,H^2O$, als ein körnig krystallinisches, in Wasser schwer lösliches Pulver ab. Eine wässerige Lösung des sauren pyroantimonsauren Kaliums findet Verwendung als Reagenz auf Natrium, indem letzteres aus seinen Salzen in Gestalt von saurem pyroantimonsaurem Natrium: $Na^2H^2Sb^2O^7 + 6\,H^2O$, welches in Wasser ganz unlöslich ist, abgeschieden wird[1]).

Prüfung. Die normale Beschaffenheit des metantimonsauren Kaliums charakterisirt sich ausser durch vorstehend erörtertes Verhalten noch durch folgende Reactionen:

Antimonoxyd. Eine Probe des zu prüfenden Salzes (1 bis 2 g) zeige beim Digeriren mit ammoniakalischer Silberlösung keine Veränderung. Eine Schwarzfärbung, von reducirtem Silber herrührend, würde auf die Anwesenheit von Antimonoxyd hinweisen.

Salpetersaures Kalium. Eine weitere Probe (1 g) des Präparates werde mit etwas Wasser in einem Reagenzglase angeschüttelt, dem Gemisch ein gleiches Volum concentrirter Schwefelsäure zugefügt und die heisse Mischung mit schwefelsaurer Eisenoxydullösung überschichtet. Es mache sich auch bei längerem Stehen keine braune Zone an der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeitsschichten bemerkbar.

Borsaure Salze.

Die borsauren Alkalien leiten sich theils von der Metaborsäure: HBO^2, theils von der Pyroborsäure: $H^2B^4O^7$, ab. Das neutrale metaborsaure Kalium: KBO^2, und das neutrale metaborsaure Natrium: $NaBO^2 + 4\,H^2O$, entstehen durch Zusammenschmelzen gleicher Molecüle Borsäureanhydrids und kohlensauren Alkalisalzes. Die Salze der Pyroborsäure: $H^2B^4O^7$:

---

[1]) Es ist noch unentschieden, ob die als Salze der Pyroantimonsäure: $H^4Sb^2O^7$, bezeichneten Verbindungen nicht etwa als saure Salze der Antimonsäure: H^3SbO^4, anzusehen sind. Es würde alsdann das neutrale pyroantimonsaure Kalium: $K^4Sb^2O^7 + H^2O$, als zweibasisch antimonsaures Kalium: K^2HSbO^4, das saure pyroantimonsaure Kalium: $K^2H^2Sb^2O^7 + 6\,H^2O$ und das saure pyroantimonsaure Natrium: $Na^2H^2Sb^2O^7 + 6\,H^2O$, als einbasisch antimonsaures Kalium: $2\,(KH^2SbO^4) + 5\,H^2O$, und als einbasisch antimonsaures Natrium: $2\,(NaH^2SbO^4) + 5\,H^2O$, zu bezeichnen sein.

$K^2B^4O^7 + 5H^2O$	$Na^2B^4O^7 + 10H^2O$	$(NH^4)^2B^4O^7 + 4H^2O$
Pyroborsaures Kalium	Pyroborsaures Natrium	Pyroborsaures Ammonium

werden durch Neutralisation oder durch Uebersättigung (das Kalium- und Ammoniumsalz) der wässerigen Borsäurelösung mit Alkalihydroxyd gebildet.

Pyroborsaures Natrium: $Na^2B^4O^7 + 10H^2O$.

(Na: 12,04, B: 11,52, O: 29,32, H^2O: 47,12) oder (Na^2O: 16,23, B^2O^3: 36,65, H^2O: 47,12).

Syn.: *Natrum biboricum*, *natrium biboracicum*, *natrum biboracicum*, Borax, officinelles borsaures Natrium, Natriumborat.

Geschichtliches. Obschon das Wort Borax sich bereits in den Schriften Geber's (8. Jahrhundert) findet, so scheint doch die Kenntniss dieses Salzes einer bei Weitem späteren Periode anzugehören. Angewendet und in den Handel gebracht wurde der Borax zuerst im 17. Jahrhundert von den Venetianern.

Vorkommen. Der Borax findet sich gelöst in vielen asiatischen Seen — Boraxseen —, ferner in festem Zustande als Tinkal: $Na^2B^4O^7 + 10H^2O$, in Tibet, Indien, Persien, Bolivia, Californien etc.

Darstellung. Früher bildete der natürliche Borax, der Tinkal, das ausschliessliche Material zur Gewinnung des reinen Salzes. Derselbe wurde zunächst durch Waschen mit verdünnter Natronlauge oder durch Behandeln mit Kalkmilch von anhaftender Fettsubstanz befreit und dann aus heissem Wasser unter Zusatz von etwas kohlensaurem Natrium umkrystallisirt. Bei Weitem grössere Mengen von Borax werden jetzt durch Neutralisation der in Toscana gewonnenen Borsäure mit kohlensaurem Natrium erzeugt:

$$\underset{\text{Borsäure}}{4H^3BO^3} + \underset{\text{Kohlensaures Natrium}}{Na^2CO^3} = \underset{\text{Borax}}{Na^2B^4O^7} + \underset{\text{Kohlensäure-anhydrid}}{CO^2} + \underset{\text{Wasser}}{6H^2O}$$

Auch durch Kochen des in Amerika in grossen Lagern sich findenden Boronatrocalcits: $2CaB^4O^7 + Na^2B^4O^7 + 18H^2O$, mit einer entsprechenden Menge kohlensaurer Natriumlösung, werden beträchtliche Mengen von Borax gewonnen:

$$\underset{\text{Boronatrocalcit}}{2CaB^4O^7 + Na^2B^4O^7 + 18H^2O} + \underset{\text{Kohlensaures Natrium}}{2Na^2CO^3} = 3Na^2B^4O^7 + \underset{\text{Kohlensaures Calcium}}{2CaCO^3} + \underset{\text{Wasser}}{18H^2O}$$

Eigenschaften. Der Borax krystallisirt gewöhnlich in monoklinen Prismen, welche 10 Molecüle Krystallwasser enthalten. — Gewöhnlicher oder prismatischer Borax. — An trockner Luft verwittern

die Krystalle nur sehr oberflächlich. Dieselben lösen sich in 14 Thln. Wasser von gewöhnlicher Temperatur und in $^1/_2$ Thl. von 100^0.

100 Thle. Wasser lösen an krystallisirtem Salze: $Na^2B^4O^7 + 10H^2O$, nach Poggiale:

bei	0^0	10^0	20^0	30^0	40^0	50^0	60^0	70^0
	2,83	4,65	7,88	11,9	17,9	27,41	40,43	57,85

bei	80^0	90^0	100^0
	76,19	119,66	201,43 Thle.

Das specifische Gewicht des prismatischen Borax beträgt 1,75.

Lässt man den Borax aus einer concentrirten, über 60^0 warmen Lösung krystallisiren, so entsteht ein Salz, welches weniger Krystallwasser enthält als das gewöhnliche, nämlich nur 5 Molecüle: $Na^2B^4O^7 + 5H^2O$. Auch die Krystallform dieses Salzes ist eine andere, indem es reguläre Octaëder bildet. — Octaëdrischer Borax. — Das specifische Gewicht desselben beträgt 1,815. Bei längerem Liegen an feuchter Luft verwandelt sich das octaëdrische Salz wieder in das prismatische.

Erhitzt man beide Salze, so blähen sie sich zunächst stark auf und verwandeln sich, indem sie das Krystallwasser abgeben, in eine weisse, poröse Masse. — Gebrannter Borax. — Setzt man alsdann das Erhitzen noch weiter fort, so schmilzt die Masse bei Rothgluth und erstarrt beim Erkalten zu einem farblosen Glase: $Na^2B^4O^7$. — Boraxglas. — Dieses geschmolzene Salz besitzt die Fähigkeit, Metalloxyde zu lösen und giebt dabei mit vielen derselben charakteristische Färbungen, welche zur Erkennung der betreffenden Metalle benutzt werden. — Boraxperlenreaction. — Auf der Eigenschaft, Metalloxyde zu lösen, beruht auch die Anwendung des Borax beim Löthen der Metalle. Streut man auf die Oberfläche der zu löthenden Metalle, nachdem dieselben zuvor genügend erhitzt sind, etwas Boraxpulver, so werden hierdurch die vorhandenen Metalloxyde gelöst und auf diese Weise oxydfreie Flächen hergestellt.

Die wässerige Lösung beider Boraxsorten reagirt schwach alkalisch. Mineralsäuren zersetzen dieselbe und machen Borsäure frei, welche alsdann durch die Grünfärbung der Alkoholflamme und die Braunfärbung des Curcumapapiers erkannt werden kann (s. Borsäure).

Eine kalt gesättigte wässerige Boraxlösung absorbirt reichliche Mengen von Kohlensäureanhydrid und von Schwefelwasserstoff, indem sich freie Borsäure und saures kohlensaures Natrium, bezüglich Schwefelnatrium, bildet. Auch andere Körper, welche sich leicht mit Natrium verbinden, wie Chlor, Brom, Jod, Arsenigsäureanhydrid, besitzen die Fähigkeit, dem Borax das Natrium zu entziehen.

Schon durch starke Verdünnung mit Wasser und noch mehr durch Verdünnung mit Alkohol erleidet die wässerige Boraxlösung eine theilweise Zersetzung in freie Borsäure und alkalireichere, stark alkalisch reagirende Verbindungen. Setzt man z. B. zu einer concentrirten, wässe-

rigen Boraxlösung etwas Lackmustinctur und so viel verdünnte Essigsäure, dass sich die Mischung eben röthet, so erscheint die Blaufärbung wieder, wenn man die Flüssigkeit stark mit Wasser oder Alkohol verdünnt. Derselbe Farbenwechsel wird durch Erwärmen hervorgerufen, indessen geht nach dem Abkühlen die Färbung wieder in Roth über.

Prüfung. Das Salz bilde farblose, in Wasser klar lösliche Krystalle oder krystallinische Stücke. Die mit Salzsäure angesäuerte wässerige Lösung (1 : 20) werde durch Schwefelwasserstoff nicht verändert — Metalle —, ebensowenig auf Zusatz von Chlorbaryumlösung, selbst nach längerer Zeit, gar nicht oder doch nur sehr wenig getrübt — schwefelsaures Natrium.

Durch Zusatz von kohlensaurer Natriumlösung erleide die Boraxlösung (1 : 20) keine Trübung — Calcium-, Magnesiumsalze —; durch Salpetersäure enthaltende salpetersaure Silberlösung werde keine oder doch nur eine sehr schwache Trübung hervorgerufen — Chlornatrium —; ein Zusatz von oxalsaurem Ammonium verändere die wässerige Lösung (1 : 20) nicht — Calciumverbindungen.

Kohlensaure Salze.

$KHCO^3$ Saures kohlensaures Kalium	$NaHCO^3$ Saures kohlensaures Natrium	$(NH^4)HCO^3$ Saures kohlensaures Ammonium
K^2CO^3 Neutrales kohlensaures Kalium	$Na^2CO^3 + 10H^2O$ Neutrales kohlensaures Natrium	$(NH^4)^2CO^3$ Neutrales kohlensaures Ammonium

$Na^2CO^3 + 2NaHCO^3 + 3H^2O$
Anderthalb kohlensaures Natrium

Saures kohlensaures Kalium: $KHCO^3$.

(K: 39,0, H: 1,0, C: 12,0, O: 48,0) oder (K^2O: 47,0, H^2O: 9,0, CO^2: 44,0).

Syn.: *Kali bicarbonicum*, *kalium bicarbonicum*, *kali carbonicum acidulum*, doppelt kohlensaures Kalium, Kaliumbicarbonat.

Geschichtliches. Das saure kohlensaure Kalium ist zuerst von Cartheuser in der Mitte des vorigen Jahrhunderts dargestellt worden.

Darstellung. Das saure kohlensaure Kalium wird bereitet durch Einleiten von Kohlensäureanhydrid in eine concentrirte Lösung von neutralem kohlensaurem Kalium, bis eine Probe der Flüssigkeit durch schwefelsaure Magnesiumlösung nicht mehr getrübt wird. Es scheiden sich hierbei bereits aus der Flüssigkeit Krystalle von saurem kohlensaurem Kalium aus, welche man abtropfen lässt und bei gewöhnlicher Temperatur in einer Atmosphäre von Kohlensäure trocknet. Aus der abfliessenden Lösung können durch Abdampfen bei möglichst niederer Temperatur und Abkühlen der Lauge weitere Krystallisationen erzeugt werden.

Um die Aufnahme des Kohlensäureanhydrids zu beschleunigen, lässt man die zu sättigende Lösung von kohlensaurem Kalium über Bimsstein- oder Coaksstücke fliessen, welche sich in einem cylindrischen Gefässe befinden:

K^2CO^3	+	CO^2	+ H^2O =	$2KHCO^3$
Neutrales kohlensaures Kalium		Kohlensäureanhydrid	Wasser	Saures kohlensaures Kalium

Das saure kohlensaure Kalium kann auch leicht in folgender Weise erhalten werden: 1 Thl. gereinigtes kohlensaures Kalium wird in der $1\frac{1}{2}$fachen Menge kalten Wassers gelöst, hierauf in die filtrirte Lösung $\frac{1}{2}$ Thl. zerkleinertes käufliches kohlensaures Ammonium eingetragen und die Mischung bis zur Lösung desselben gelinde erwärmt. Beim Erkalten der Flüssigkeit und namentlich bei längerem Stehen derselben an einem kühlen Orte (24 Stunden) scheiden sich reichliche Mengen von Krystallen des sauren kohlensauren Kaliums ab. Die Krystalle sind nach dem möglichst vollständigen Abtropfen auf einem Trichter mit wenig kaltem destillirtem Wasser abzuspülen und dann bei gewöhnlicher Temperatur zwischen Fliesspapier zu trocknen. Aus der Mutterlauge kann durch Zusatz von etwas kohlensaurem Ammonium noch eine weitere Krystallisation von saurem kohlensaurem Kalium erzielt werden.

Eigenschaften. Das saure kohlensaure Kalium bildet farblose, luftbeständige, wasserfreie, monokline Säulen, welche sich in 4 Thln. kalten Wassers mit schwach alkalischer Reaction lösen.

100 Thle. Wasser lösen nach Poggiale:

bei	0^0	10^0	20^0	30^0	40^0	50^0	60^0	70^0	
	19,61	23,23	26,91	30,57	34,15	37,92	41,35	45,24	Thle. $KHCO^3$.

In Alkohol löst sich das Salz im Verhältnisse von 1 : 1200. Das specifische Gewicht der Krystalle beträgt 2,158. Magnesiumsalze werden durch die wässerige Lösung des sauren kohlensauren Kaliums, zum Unterschiede von dem neutralen kohlensauren Salze, nicht gefällt. Beim Erhitzen des Salzes auf 100^0 oder beim Kochen seiner wässerigen Lösung erleidet dasselbe allmälig eine Zersetzung in Kohlensäureanhydrid, Wasser und neutrales Salz:

$$2KHCO^3 = K^2CO^3 + H^2O + CO^2.$$

Diese Zersetzung findet sehr schnell statt, wenn das trockne saure kohlensaure Kalium auf 200^0 oder darüber erhitzt wird.

Prüfung. Das saure kohlensaure Kalium werde nur in wohl ausgebildeten, durchsichtigen, an der Luft durchaus nicht feucht werdenden Krystallen angewendet.

Die Lösung des Salzes (1 : 10) ist auf Chlorkalium, schwefelsaures Kalium und Metalle in der unter *Kali carbonicum purum* zu besprechenden Weise zu prüfen. Das Präparat sei frei von diesen Verunreinigungen.

Kohlensaures Kalium. Ein mehr als 4 bis 5 Proc. betragender Gehalt an neutralem kohlensaurem Kalium kennzeichnet sich schon durch die feuchte Beschaffenheit, die das saure kohlensaure Kalium bei der Aufbewahrung an der Luft annehmen würde. Beträgt der Gehalt an neutralem kohlensaurem Kalium mehr als 4 bis 5 Proc., so wird auch die wässerige, kalt bereitete Lösung des Salzes (1 : 5) durch Zusatz von schwefelsaurer Magnesiumlösung (1 : 4) getrübt. Diese Prüfungsmethode wird wesentlich verschärft, wenn man eine

grössere Menge (etwa 10 g) des zu prüfenden, zuvor zerriebenen Salzes mit einem gleichen Gewichte kalten Wassers übergiesst, das Gemisch unter zeitweiligem Umrühren einige Minuten stehen lässt und dann das Filtrat mit schwefelsaurer Magnesiumlösung (1 : 4) prüft. Bei einer derartigen Ausführung der Prüfung geht hauptsächlich das in Wasser leicht lösliche neutrale kohlensaure Salz in Lösung..

Weitere Anhaltspunkte für die Reinheit des sauren kohlensauren Kaliums liefert die Bestimmung des Glührückstandes und die Ermittelung des Kohlensäuregehaltes. Ersterer beträgt 69 Proc., letzterer 44 Proc.

Bei der Wägung des als Glührückstand verbleibenden kohlensauren Kaliums ist sorgfältig zu vermeiden, dass dasselbe Feuchtigkeit anziehe. Die Bestimmung des Gehaltes an Kohlensäureanhydrid ist nach der auf S. 345 angegebenen Weise auszuführen.

In dem Maasse, wie der Gehalt des sauren kohlensauren Kaliums an neutralem Salze steigt, vermehrt sich die Menge des Glührückstandes und vermindert sich der Gehalt an Kohlensäureanhydrid, so z. B. bei einem Gehalte von:

	Glührückstände	CO^2 Gehalt
1 Proc. K^2CO^3	69,31 Proc.	43,878 Proc.
2 „ „	69,62 „	43,757 „
3 „ „	69,93 „	43,636 „
4 „ „	70,24 „	43,515 „
5 „ „	70,55 „	43,394 „

Neutrales kohlensaures Kalium: K^2CO^3.

(K: 56,53, C: 8,69, O: 34,78) oder (K^2O: 68,12, CO^2: 31,88).

Syn.: *Kali carbonicum*, *kalium carbonicum*, *cineres clavellati*, kohlensaures Kali, Pottasche, Kaliumcarbonat.

Geschichtliches. Die Anwendung des kohlensauren Kaliums in Gestalt von Pflanzenasche datirt schon aus den ältesten Zeiten. Die Darstellung desselben aus Weinstein beschreibt bereits Dioscorides und später eingehender Geber (8. Jahrhundert). Die Gewinnungsmethode aus Weinstein und Salpeter ist zuerst von Libavius am Ende des 16. Jahrhunderts angewendet worden. Die Zusammensetzung des Salzes lehrte Black im Jahre 1755 kennen.

Vorkommen. Das kohlensaure Kalium bildet einen Hauptbestandtheil der Asche der Landpflanzen, besonders der der Holzgewächse.

Das kohlensaure Kalium befindet sich im Handel in verschiedenem Grade der Reinheit und unterscheidet man hiernach besonders rohes kohlensaures Kalium oder rohe Pottasche, gereinigtes kohlensaures Kalium oder gereinigte Pottasche und chemisch reines kohlensaures Kalium.

I. Rohes kohlensaures Kalium.

Syn.: *Kali carbonicum crudum*, *cineres clavellati*, rohe Pottasche.

Darstellung. Die Gewinnung der rohen Pottasche ist je nach dem hierzu verwendeten Materiale eine verschiedene.

a. Aus Holzasche. Das kohlensaure Kalium, welches in der Asche der Landpflanzen enthalten ist, ist vor der Einäscherung derselben zum geringsten Theile als solches schon vorhanden, sondern wird grösstentheils erst hierbei gebildet aus den Kaliumsalzen organischer Säuren, welche bei dem Verbrennen kohlensaures Kalium liefern. Die Menge der Asche, welche die verschiedenen Pflanzen bei dem Einäschern liefern, ist eine sehr verschiedene. Sie schwankt zwischen 0,4 und 20 Proc. Ebenso ist auch die Menge des kohlensauren Kaliums, welche in den einzelnen Aschen enthalten ist, eine sehr schwankende. Sie variirt zwischen 10 und 30 Proc. Ja sogar auch die verschiedenen Theile einer und derselben Pflanze, wie z. B. Zweige, Rinde, Stamm, Wurzel, liefern verschiedene Mengen an Pottasche.

Nach Höss liefern 1000 Thle.:

Fichtenholz	3,4	Thle.	Asche	und	0,45	Thle. Pottasche
Buchenholz	5,8	„	„	„	1,27	„ „
Eschenholz	12,2	„	„	„	0,74	„ „
Eichenholz	13,5	„	„	„	1,50	„ „
Ulmenholz	25,5	„	„	„	3,90	„ „
Weidenholz	28,0	„	„	„	2,85	„ „
Rebholz	34,0	„	„	„	5,50	„ „
Farrnkraut	36,4	„	„	„	4,25	„ „
Wermuth	97,4	„	„	„	73,0	„ „
Erdrauch	219,0	„	„	„	79,9	„ „

Behufs Gewinnung der Pottasche aus Holzasche äschert man in holzreichen Gegenden, wie in Russland, Ungarn, Illyrien, Siebenbürgen, Amerika etc. Bäume und Sträucher besonders zu diesem Zwecke ein, laugt alsdann die Asche mit Wasser aus und dampft die Lauge, nachdem sie sich durch Absetzen geklärt hat, in flachen eisernen Pfannen oder Kesseln zur Trockne ein. Das auf diese Weise resultirende Product ist durch organische Substanzen mehr oder minder braun gefärbt und enthält ausser den die Pottasche verunreinigenden Salzen noch reichliche Mengen von Wasser. Um einestheils die noch vorhandenen organischen Substanzen zu zerstören, anderentheils das Wasser zu entfernen, wird die Pottasche stark geglüht — calcinirt. Diese Calcination wurde früher in Töpfen ausgeführt — Potten —, daher der Name Pottasche; jetzt geschieht dieselbe in Flammenöfen.

Je nach dem Gewinnungsorte derartiger Pottasche unterscheidet man russische-, illyrische-, amerikanische Pottasche etc.

b. Aus Schlempekohle. Nicht unbeträchtliche Mengen von Pottasche werden jetzt aus der Schlempe der Rübenmelasse, namentlich in dem nördlichen Frankreich, erzeugt. Die Rückstände der Spiritusfabrikation aus Melasse, die sogenannte Schlempe, enthält reichliche Mengen von Kaliumsalzen, welche mit Vortheil auf Pottasche verarbeitet werden können. Zu diesem Behufe wird die Schlempe zur Trockne eingedampft und dann zunächst in Flammenöfen calcinirt. Die hierbei gewonnene Schlempeasche oder Schlempekohle bildet

eine braunschwarze, mehr oder minder poröse Masse, welche circa 30 bis 35 Proc. kohlensaures Kalium, 18 bis 20 Proc. kohlensaures Natrium, 17 bis 22 Proc. Chlorkalium, 6 bis 8 Proc. schwefelsaure Salze und 25 Proc. unlösliche Substanzen enthält. Um aus derartiger Schlempekohle Pottasche zu gewinnen, wird dieselbe mit Wasser ausgezogen und die Lauge, nach dem Absetzen, durch wiederholtes Eindampfen auf ein kleineres Volum und Erkaltenlassen von den beigemengten krystallisirbaren Salzen möglichst befreit. Die letzten Mutterlaugen werden schliesslich zur Trockne eingedampft und dann calcinirt.

c. Aus Wollschweiss. Der Schweiss der Schafwolle enthält eine beträchtliche Menge von Kalisalzen anorganischer und auch organischer Säuren, z. B. der Stearinsäure, der Oelsäure, der Palmitinsäure, der Benzoësäure etc., welche bei der Wollwäsche in Lösung gehen. Diese Waschwässer werden daher gesammelt, zur Trockne verdampft und der Rückstand in Gasretorten erhitzt, um die dabei entweichenden Gase nach entsprechender Reinigung als Leuchtgas zu verwenden. Der kohlige Rückstand, welcher circa 30 Proc. kohlensaures Kalium enthält, wird mit Wasser ausgelaugt, die Lauge durch Eindampfen und Auskrystallisirenlassen möglichst von dem darin enthaltenen Chlorkalium und schwefelsauren Kalium befreit, schliesslich eingedampft und der Rückstand calcinirt.

d. Aus Chlorkalium. Mineralpottasche. Seit dem Jahre 1865 benutzt man zur Darstellung der Pottasche in ausgedehntem Maasse das schwefelsaure Kalium, welches man nach einem dem Leblanc'schen Sodabildungsprocesse (s. dort) nachgebildeten Verfahren in kohlensaures Kalium überführt. Als Ausgangsmaterial zu dieser Bereitungsweise dient das aus dem Carnallit gewonnene Chlorkalium. Dieses wird zunächst durch Einwirkung von Schwefelsäure in schwefelsaures Kalium übergeführt, letzteres alsdann mit kohlensaurem Calcium (Kreide) und Kohle gemischt und durch Glühen in Flammenöfen in kohlensaures Kalium verwandelt. Die dabei stattfindenden Processe entsprechen denen der Bildung der Soda (s. dort). Die geglühte Masse wird ausgelaugt, die geklärte Lauge zur Trockne eingedampft und der Rückstand schliesslich calcinirt.

Eigenschaften. Die rohe Pottasche findet sich im Handel in Gestalt von mehr oder minder festen und trockenen Stücken, oder als eine krümlige Masse von weisslicher, gewöhnlich bläulicher oder röthlicher Farbe — in Folge eines Gehaltes an Mangan- und Eisensalz. Die Menge von reinem kohlensaurem Kalium, welche darin enthalten ist, ist je nach dem Materiale, aus welchem die Pottasche gewonnen wurde und je nach dem Gehalte an hygroskopischer Feuchtigkeit, eine sehr verschiedene. Ausser in Wasser unlöslichen Bestandtheilen enthält die rohe Pottasche stets Chlorkalium, schwefelsaures Kalium, kieselsaures Kalium, kohlensaures Natrium und andere Salze. Nachstehende, dem Berichte von A. W. Hofmann über die Entwickelung der chemischen Industrie während des letzten Jahrzehnts entnommene Zusammenstellung (H. Grüneberg), giebt ein Bild von dem verschiedenen Gehalte der im Handel vorkommenden Pottaschesorten:

Ursprung der Pottasche	Qualität	Kohlensaures Kalium + Kaliumhydroxyd berechnet als kohlensaures Kalium	Kohlensaures Natrium	Schwefelsaures Kalium	Chlorkalium	Analytiker
Amerikanische Pottasche	1	104,4	1,4	4,0	2,0	F. Mayer
„ „	2	71,2	8,2	16,1	3,6	Derselbe
„ Perlasche .	—	71,3	2,3	14,3	3,6	Payen
Toskanische Pottasche . .	—	74,1	3,0	13,4	0,9	Derselbe
Illyrische „	—	89,3	0,0	1,2	9,5	H. Grüneberg
Russische „	—	69,6	3,0	14,1	2,0	Payen
Siebenbürger „	—	81,2	6,8	6,4	0,6	H. Grüneberg
Ungarische Hausasche . .	—	44,6	18,1	30,0	7,3	Derselbe
Galizische Pottasche . . .	—	46,9	3,6	29,9	11,1	„
Raff. Schafschweissasche .	—	72,5	4,1	5,9	6,3	„
Französische Rübenasche	1	90,3	2,5	2,8	3,4	„
„ „	2	80,1	12,6	2,5	3,4	Dénimal
Deutsche Pottasche . . .	1	92,2	2,4	1,4	2,9	H. Grüneberg
„ „	2	84,9	8,2	2,8	3,5	Derselbe

Diese Zahlen beziehen sich auf von Wasser befreite Pottaschen.

Beim Aufbewahren an der Luft zieht die Pottasche begierig Feuchtigkeit an und ist sie daher in gut verschlossenen Gefässen aufzubewahren.

Prüfung. Die nach der Pharmacopoea germanica zur Verwendung kommende rohe Pottasche soll ein trockenes Pulver bilden, mit einem Minimalgehalte von 65 Proc. K^2CO^3 und einem Wassergehalte, welcher 18 Proc. nicht übersteigt.

Ueber die Bestimmung des Gehaltes der Pottasche an kohlensaurem Kalium wird später die Rede sein. Um den Wassergehalt der Pottasche zu bestimmen, wäge man sich 10 g einer möglichst gleichartigen Durchschnittsprobe, die von einer grösseren Menge der zerriebenen Pottasche zu nehmen ist, in einem Tiegel ab, und glühe dieselbe so lange, bis nach dem Erkalten im Exsiccator und Wägen, eine Gewichtsabnahme nicht mehr stattfindet. Der Gewichtsverlust entspricht der vorhanden gewesenen hygroskopischen Feuchtigkeit; der Glühverlust der angewendeten 10 g Pottasche betrage nicht mehr als 1,8 g.

Natriumverbindungen. Ein Körnchen der gleichmässig gemischten Pottasche veranlasse, wenn es am Platindrahte in eine nicht leuchtende Flamme gebracht wird, nur eine sehr vorübergehende Gelbfärbung. Eine etwaige quantitative Bestimmung des vorhandenen Natronsalzes würde in der unter Natrium angegebenen Weise (Trennung vom Kalium) auszuführen sein.

Mit gleich viel Wasser übergossen, löse sich die Pottasche möglichst vollständig auf und liefere die Lösung beim ruhigen Stehen nur einen geringen Bodensatz von unlöslichen Substanzen. Uebersättigt man die mit Wasser angerührte Pottasche mit Salzsäure, so erleide die filtrirte Lösung beim Einleiten von Schwefelwasserstoff keine Veränderung. — Kupfer, Blei etc.

II. Gereinigtes kohlensaures Kalium.

Syn.: *Kali carbonicum depuratum, kali carbonicum e cineribus clavellatis*, gereinigte Pottasche.

Darstellung. Um die rohe Pottasche von der Hauptmenge der Verunreinigungen zu befreien, übergiesst man in einem Topfe (am geeignetsten in einem mit seitlichen Oeffnungen versehenen Decantirtopfe) ein beliebiges Quantum guter Handelswaare mit der $1^1/_2$ fachen Menge gewöhnlichen Wassers und rührt die Masse von Zeit zu Zeit mit einem blanken eisernen Spatel um, bis sie vollkommen gleichartig geworden ist und alle festen Stücke verschwunden sind.

Hierauf lässt man die Lauge 24 Stunden absetzen, zieht die klare Lösung möglichst vollständig ab und bringt den Rückstand zum Abtropfen auf ein Colatorium von gebleichter Leinwand. Der hierbei verbliebene Rückstand enthält ausser den unlöslichen Bestandtheilen die grösste Menge des in der rohen Pottasche enthalten gewesenen schwefelsauren Kaliums. Die auf diese Weise erhaltene Lösung von gereinigtem kohlensaurem Kalium wird filtrirt und alsdann in einem blanken eisernen Kessel, schliesslich unter stetem Rühren mit einem blanken eisernen Spatel, zur Trockne verdampft. Das trockne Salz ist dann sofort in die betreffenden, zuvor angewärmten, trocknen Gefässe einzufüllen.

Löst man das so erhaltene, einmal gereinigte kohlensaure Kalium nochmals in einem gleichen Gewichte Wassers auf, so erzielt man durch Eindampfen der abermals geklärten und filtrirten Lösung ein noch reineres Präparat — *Kalium carbonicum bisdepuratum*.

Eigenschaften. Das gereinigte kohlensaure Kalium sei ein weisses, trocknes, körniges Pulver, welches in gleich viel Wasser fast gänzlich löslich ist. Dasselbe soll nach den Angaben der Pharmacopoea germanica 80 Proc. reines kohlensaures Kalium bei einem Wassergehalte von 15 bis 18 Proc. enthalten.

Ueber die Bestimmung des Gehaltes an K^2CO^3 siehe unten, über die des Wassergehaltes vergleiche die unter *Kali carbonicum crudum* gemachten Angaben. In Wasser gelöst und mit Salzsäure übersättigt, werde das gereinigte kohlensaure Kalium auf Zusatz von Chlorbaryumlösung nur sehr wenig getrübt — schwefelsaure Salze —; Schwefelwasserstoff verändere die mit Salzsäure sauer gemachte Lösung gar nicht: Metalle. Auf Natriumsalze werde die gereinigte Pottasche, wie oben unter *Kali carb. crud.* erörtert, geprüft.

III. Reines kohlensaures Kalium: K^2CO^3.

Syn.: *Kali carbonicum purum, kalium carbonicum purum, kali carbonicum e tartaro, sal tartari*, Weinsteinsalz.

Darstellung. Behufs Gewinnung des reinen kohlensauren Kaliums kann man in verschiedener Weise verfahren:

a. Durch Krystallisation. Eine beliebige Menge gereinigter, oder besser zweimal gereinigter Pottasche (siehe oben) wird in gleich viel destillirtem Wasser gelöst, die durch Absetzenlassen geklärte Flüssigkeit filtrirt und in einem blanken eisernen Kessel bis zur starken Salzhaut eingedampft. Lässt man jetzt die Flüssigkeit sich abkühlen, so scheiden sich zunächst die noch vorhanden gewesenen Verunreinigungen, wie schwefelsaures Kalium, Chlorkalium etc. ab. Trennt man nach einiger Zeit die klare Mutterlauge von jenen, meist in Krystallen ausgeschiedenen Verunreinigungen und setzt dieselbe alsdann in einem Topfe der Winterkälte aus, so scheidet sich das kohlensaure Kalium in langen, zugespitzten, monoklinen Säulen, mit $1\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser: $K^2CO^3 + 1\frac{1}{2} H^2O$, ab. Die Krystalle von kohlensaurem Kalium sind auf einem Verdrängungstrichter zu sammeln, mit wenig eiskaltem Wasser abzuspülen und durch Erhitzen in einer Porcellan- oder Silberschale von Krystallwasser zu befreien. Schon bei 100^0 verlieren die Krystalle $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser; bei höherer Temperatur verwandeln sie sich in ein weisses, körniges, wasserfreies Pulver: K^2CO^3.

Aus der von den Krystallen abgeflossenen Mutterlauge können durch Eindampfen und erneutes starkes Abkühlen weitere Krystallisationen von kohlensaurem Kalium erzielt werden.

b. Aus Weinstein. 2 Thle. fein gepulverter, gereinigter Weinstein werden mit 1 Thl. fein gepulvertem, gereinigtem, salpetersaurem Kalium innig gemischt und das Gemenge, nachdem es zuvor nochmals ausgetrocknet worden, alsdann in einem blanken eisernen Kessel zu einem kegelförmigen Haufen aufgeschüttet. Legt man sodann auf die Spitze des Haufens ein kleines Stück glühender Holzkohle, so verpufft die ganze Masse, indem die Entzündung langsam von oben nach unten vorschreitet. Ist die Verpuffung beendet, so glüht man die Masse noch einige Zeit, um kleine Mengen von unzersetzt gebliebenem Salpeter zu beseitigen. Gleichzeitig findet hierbei eine Entwickelung von Ammoniak statt, indem einestheils bei der Verpuffung kleine Mengen von Ammoniaksalzen gebildet werden, anderentheils auch etwas Cyankalium und cyansaures Kalium entsteht, welche bei dem weiteren Glühen ebenfalls unter Entwickelung von Ammoniak eine theilweise Zerlegung erleiden. Der geglühte Rückstand wird nach dem Erkalten in einem irdenen Topfe mit der $1\frac{1}{2}$ fachen Menge destillirten Wassers extrahirt, die Lauge nach dem Absetzen filtrirt, in einer Porcellan- oder Silberschale zur Trockne eingedampft und der Rückstand schliesslich schwach geglüht. Die nach dem Extrahiren mit der $1\frac{1}{2}$ fachen Menge Wassers zurückbleibende Kohle kann, nachdem der erste, das reine kohlensaure Kalium liefernde Auszug entfernt worden ist, noch weiter mit Wasser ausgewaschen werden und die so erhaltene zweite Lösung zur Darstellung eines etwas weniger reinen Präparates Verwendung finden. Das Eindampfen der Lösung des auf diese Weise gewonnenen reinen kohlensauren Kaliums darf nicht in einem eisernen Kessel geschehen, da das in derselben noch vorhandene Cyan-

kalium sonst die Bildung von Ferrocyankalium veranlasst, wogegen dasselbe beim Eindampfen in einem Porcellan- oder Silbergefässe, ebenso wie das cyansaure Kalium, vollständig unter Entwickelung von Ammoniak zerlegt wird:

$$\underset{\text{Cyankalium}}{KCN} + \underset{\text{Wasser}}{2H^2O} = \underset{\text{Ammoniak}}{NH^3} + \underset{\text{Ameisensaures Kalium}}{KHCO^2}$$

$$\underset{\text{Cyansaures Kalium}}{2KCNO} + \underset{\text{Wasser}}{4H^2O} = \underset{\text{Kohlensaures Kalium}}{K^2CO^3} + \underset{\text{Kohlensaures Ammonium}}{(NH^4)^2CO^3}$$

Das aus dem Cyankalium entstandene ameisensaure Salz wird bei dem schliesslichen schwachen Glühen des kohlensauren Kaliums in kohlensaures Salz verwandelt:

$$\underset{\text{Ameisensaures Kalium}}{2KHCO^2} = \underset{\text{Kohlensaures Kalium}}{K^2CO^3} + \underset{\text{Kohlenoxyd}}{CO} + \underset{\text{Wasserstoff}}{H^2}$$

c. Aus saurem oxalsaurem Kalium: $\begin{array}{c}COOK\\|\\COOH\end{array}$. Eine bequeme Darstellungsweise des reinen kohlensauren Kaliums ist die aus dem leicht durch Umkrystallisation zu reinigenden sauren oxalsauren Kalium — Kleesalz. Dieses Salz ist jedoch zuvor in salpetersaurer Lösung mit Silberlösung und salpetersaurer Baryumlösung auf die Abwesenheit von Chlor und Schwefelsäure zu prüfen. Behufs Umwandlung des sauren oxalsauren Kaliums in kohlensaures Kalium ist ersteres nur zu zerreiben und in einem eisernen oder silbernen Gefässe so lange zu glühen, als sich noch eine Gasentwickelung bemerkbar macht:

$$\underset{\text{Saures oxalsaures Kalium}}{2\begin{array}{c}COOK\\|\\COOH\end{array}} = \underset{\text{Kohlensaures Kalium}}{K^2CO^3} + \underset{\text{Kohlenoxyd}}{2CO} + \underset{\text{Kohlensäureanhydrid}}{CO^2} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O}$$

Das auf diese Weise dargestellte kohlensaure Kalium ist meist durch etwas Kohle grau gefärbt, man hat es daher nochmals in Wasser zu lösen, die filtrirte Lösung alsdann in einer Porcellan- oder Silberschale abermals einzudampfen und den Rückstand schliesslich schwach zu glühen.

d. Aus saurem kohlensaurem Kalium: $KHCO^3$. Am einfachsten lässt sich das reine kohlensaure Kalium aus dem im Handel in vollständiger Reinheit befindlichen sauren kohlensauren Kalium bereiten. Zu diesem Behufe erhitzt man entweder das zerriebene trockene Salz in einem blanken eisernen oder silbernen Gefässe, bis das schon bei niederer Temperatur entweichende Wasser und Kohlensäureanhydrid ausgetrieben ist, oder man löst das Salz in der doppelten Menge destillirten Wassers, kocht die Lösung, bis keine Kohlensäureentwickelung mehr stattfindet, dampft zur Trockne ein und glüht den Rückstand schwach:

$$\underset{\substack{\text{Saures kohlensaures Kalium}\\(200)}}{2KHCO^3} = \underset{\substack{\text{Neutrales kohlensaures Kalium}\\(138)}}{K^2CO^3} + \underset{\text{Kohlensäureanhydrid}}{CO^2} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O}$$

Eigenschaften. Das reine kohlensaure Kalium ist ein blendend weisses, körniges, amorphes, wasserfreies Pulver, welches an der Luft

Feuchtigkeit anzieht und allmälig zerfliesst. Das specifische Gewicht der reinen Verbindung beträgt etwa 2,264. In gleich viel Wasser löst sich das kohlensaure Kalium zu einer vollkommen klaren, stark alkalisch reagirenden Flüssigkeit, welche auf Zusatz von Säuren unter Aufbrausen Kohlensäureanhydrid entwickelt und in Erd- und Metallsalzlösungen Fällungen von kohlensauren oder basisch kohlensauren Verbindungen hervorruft. 100 Thle. Wasser von 15° lösen 108,4 Thle. reines K^2CO^3. (Gerlach.)

Nach Mulder lösen 100 Thle. Wasser

bei:	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°
	89,4	106	112	114	117	121	127	133	140
			90°	100°	135°				
			147	156	205,1 Thle. K^2CO^3.				

In Alkohol ist das Salz unlöslich. In starker Glühhitze schmilzt das kohlensaure Kalium und verflüchtigt sich bei intensiver Weissgluth. Aus concentrirter wässeriger Lösung krystallisirt es in monoklinen Säulen mit $1^1/_2$ Molecülen Krystallwasser: $K^2CO^3 + 1^1/_2 H^2O$ (siehe oben).

Prüfung. Das reine kohlensaure Kalium sei weiss und trocken; ein gewogenes Quantum verliere also beim Glühen kaum merklich an Gewicht. In gleich viel Wasser sei es klar und farblos löslich.

Kieselsaures Kalium. Die wässerige Lösung von circa 5,0 des Salzes werde mit Salzsäure sauer gemacht und in einer Platinschale im Wasserbade zur staubigen Trockne verdampft. Der Rückstand löse sich in salzsäurehaltigem Wasser vollkommen klar auf; die Anwesenheit von kieselsaurem Salz würde sich durch Flocken abgeschiedener Kieselsäure anzeigen.

Die auf diese Weise gewonnene, auf etwa 50 Thle. verdünnte, klare salzsaure Lösung werde weiter folgendermaassen geprüft:

1) Ein Zusatz von Chlorbaryumlösung veranlasse auch nach längerer Zeit keine Trübung: schwefelsaures Salz.

2) Eine Probe dieser Lösung mit einem gleichen Volum concentrirter Schwefelsäure gemischt und hierauf mit Eisenvitriollösung überschichtet, zeige an der Berührungsfläche beider Flüssigkeiten, selbst auch bei längerem Stehen, keine braune Zone: Salpeter.

3) Einige Tropfen Eisenchloridlösung veranlasse keine Grün- oder Blaufärbung der Flüssigkeit, bedingt durch die Bildung von Berlinerblau aus etwa vorhandenem Ferrocyankalium:

$$3[K^4Fe(CN)^6] + 2Fe^2Cl^6 = Fe^4[Fe(CN)^6]^3 + 12KCl$$

Ferrocyankalium Eisenchlorid Berlinerblau Chlorkalium

4) Ein Zusatz von Ferrocyankaliumlösung färbe die salzsaure Lösung nicht blau, Rhodankaliumlösung nicht röthlich: Eisen.

5) Schwefelwasserstoff veranlasse beim Einleiten in die Lösung keine Veränderung: Metalle.

Ameisensaures Salz. Eine Probe des Salzes erleide, nachdem sie mit Salzsäure neutralisirt worden, durch Erwärmen mit Quecksilberchloridlösung keine weissliche Trübung: Ameisensäure:

HCOOH	+	2 HgCl²	=	Hg²Cl²	+	CO²	+	2 HCl
Ameisensäure		Quecksilberchlorid		Quecksilberchlorür		Kohlensäureanhydrid		Chlorwasserstoff

Eine andere Probe des zu prüfenden kohlensauren Kaliums, zuvor mit Salpetersäure schwach sauer gemacht, werde durch salpetersaure Silberlösung nur sehr schwach getrübt: Chlorkalium —; damit einige Zeit im Wasserbade erwärmt, werde jedoch keine Graufärbung, von reducirtem Silber herrührend, hervorgerufen: Ameisensäure.

Cyankalium. Die wässerige Lösung des kohlensauren Kaliums werde zunächst mit etwas Eisenvitriollösung digerirt, dann etwas Eisenchloridlösung und schliesslich Salzsäure bis zur sauren Reaction zugefügt: es trete keine Grün- oder Blaufärbung von gebildetem Berlinerblau ein (siehe S. 204). Ueber die Prüfung auf Natriumsalze siehe oben.

Liquor kali carbonici.

Syn.: *Kali carbonicum solutum.*

Darstellung. 11 Thle. reines kohlensaures Kalium werden in 20 Thln. destillirten Wassers gelöst und die Flüssigkeit nach dem Erkalten und Filtriren bis zum specif. Gew. 1,330 bis 1,334 verdünnt. 3 Thle. dieser Lösung enthalten 1 Thl. K^2CO^3. Die Prüfung derselben ist entsprechend der des *Kali carbonic. pur.* auszuführen.

Specifische Gewichte von kohlensaurer Kaliumlösung mit verschiedenem Gehalte an K^2CO^3, bei 15°. (Gerlach.)

Procente an K^2CO^3	Specif. Gew. der Lösung	Procente an K^2CO^3	Specif. Gew. der Lösung	Procente an K^2CO^3	Specif. Gew. der Lösung
1	1,00914	19	1,18265	37	1,38279
2	1,01829	20	1,19286	38	1,39476
3	1,02743	21	1,20344	39	1,40673
4	1,03658	22	1,21402	40	1,41870
5	1,04572	23	1,22459	41	1,43104
6	1,05513	24	1,23517	42	1,44338
7	1,06454	25	1,24575	43	1,44573
8	1,07396	26	1,25681	44	1,46807
9	1,08337	27	1,26787	45	1,48041
10	1,09278	28	1,27893	46	1,49314
11	1,10258	29	1,28999	47	1,50588
12	1,11238	30	1,30105	48	1,51861
13	1,12219	31	1,31261	49	1,53135
14	1,13199	32	1,32417	50	1,54408
15	1,14179	33	1,33573	51	1,55728
16	1,15200	34	1,34729	52	1,57048
17	1,16222	35	1,35885		
18	1,17243	36	1,37082		

Bestimmung des Gehaltes der Pottasche an K^2CO^3.

I. Gewichtsanalytisch. Die gewichtsanalytische Bestimmung des Gehaltes einer Pottasche an reinem kohlensaurem Kalium geschieht durch Ermittelung des Gehaltes derselben an Kohlensäureanhydrid. Zu diesem Behufe benutzt man den auf Seite 345 beschriebenen Kohlensäurebestimmungsapparat. Da die Pottasche fast nie eine gleichartige Masse bildet, so ist es vor dem Abwägen der zur Prüfung bestimmten Menge erforderlich, ein grösseres Quantum derselben innig zu mengen und namentlich dabei die vorhandenen Stücke zu zerdrücken. Man wägt sich alsdann genau circa 1 g ab und bestimmt, wie Seite 345 erörtert, den Gehalt an Kohlensäureanhydrid. Aus der Gewichtsdifferenz lässt sich dann leicht die derselben entsprechende Menge K^2CO^3 nach dem Ansatze:

$$CO^2 : K^2CO^3 = \text{gefundene Differenz} : x$$

berechnen.

Angenommen man habe zur Bestimmung angewendet 1,20 g Pottasche und habe bei der Bestimmung eine Gewichtsdifferenz von 0,35 g gefunden, so ergiebt sich der Gehalt an K^2CO^3 als 1,0977 oder 91,48 Proc.:

$$\underset{44}{CO^2} : \underset{138}{K^2CO^3} = 0{,}35 : x,$$

$$x = 1{,}0977,$$

$$1{,}2 : 1{,}0977 = 100 : x,$$

$$x = 91{,}48.$$

Da jedoch häufig, namentlich in den rohen Pottaschen, neben kohlensaurem Kalium gleichzeitig auch noch Kaliumhydroxyd vorhanden ist, so kann selbstredend jene Bestimmungsmethode, da sie nur den Gehalt an K^2CO^3 angiebt und den an KOH, welcher technisch einen gleichen Wirkungswerth repräsentirt, vernachlässigt, nur annähernde Resultate liefern. Genauere Zahlen liefern die maassanalytischen Bestimmungsmethoden, vermöge deren es gelingt, die Gesammtalkalität zu ermitteln.

II. Maassanalytisch. Behufs maassanalytischer Bestimmung des Gehaltes der Pottasche an K^2CO^3 ist eine Normalsäure: Normal-Schwefelsäure — und ein Normalalkali: Normal-Barytwasser — (s. S. 120 u. 217) erforderlich. Man wägt sich von dem zuvor möglichst in grösserer Quantität gleichmässig gemischten Präparate bei reiner Pottasche circa 10 g, bei gereinigter oder roher Pottasche circa 15 bis 20 g in einem Tiegel genau ab. Diese Menge schüttet man mittelst eines Trichters in einen 500 ccm ($^1/_2$ Liter) fassenden Kolben, spült den Tiegel mit Wasser mehrmals nach, ebenso den zum Einschütten benutzten Trichter, löst das Salz durch Umschwenken auf und füllt alsdann den Kolben bis zur Marke mit destillirtem Wasser. Nachdem man die Flüssigkeit durch Umschütteln gemischt, lässt man dieselbe, falls sie nicht klar sein sollte, absetzen, oder man filtrirt einen Theil davon durch ein trocknes Filter in ein trocknes Gefäss ab und erhält auf diese Weise ein für mehrere Bestimmungen ausreichendes Quantum Lösung. Von dieser Lösung misst man sich mittelst einer Pipette 50 ccm ab, bringt dieselben in einen Kolben oder besser eine Kochflasche (s. S. 110), fügt etwas Lackmus- oder einige Tropfen Rosolsäurelösung (s. S. 121) und dann aus einer Bürette Normalschwefelsäure im Ueberschusse zu. Hierauf kocht man die Mischung einige Minuten lang, um alles Kohlensäureanhydrid auszutreiben; — die Mischung muss alsdann bei Anwendung von Lackmus noch zwiebelroth, bei Gebrauch von Rosolsäure farblos

oder schwach gelblich gefärbt sein, anderenfalls ist noch mehr Normalschwefelsäure zuzusetzen. Nachdem sich die gekochte Flüssigkeit etwas abgekühlt hat, fügt man aus der Barytwasserbürette (s. S. 120) soviel Normalbarytwasser zu derselben, bis die im Ueberschuss zugesetzte Schwefelsäure neutralisirt ist, d. h. die Rothfärbung (Lackmus) eben in Rothviolett übergegangen, oder die farblose Flüssigkeit (Rosolsäure) sich eben durch die ganze Menge blassrosa gefärbt hat. Die Menge des zur Rücktitration verbrauchten Barytwassers entspricht dem Ueberschusse an Normalschwefelsäure, welcher nicht mehr zur Neutralisation der angewendeten 50 ccm Pottaschelösung erforderlich war, die Differenz somit dem darin wirklich vorhandenen K^2CO^3. Angenommen es seien 9,05 g reine Pottasche abgewogen und in 500 ccm Wasser gelöst worden, hiervon 50 ccm = 0,905 g Pottasche abgemessen, diese mit 20 ccm Normalschwefelsäure versetzt, alsdann gekocht und schliesslich zur Rücktitration 18 ccm Barytwasser erforderlich gewesen.

Die Schwefelsäure enthalte wie Seite 218 angenommen im Cubikcentimeter 0,03802 g H^2SO^4, und 5,72 ccm Barytwasser entsprechen 1 ccm dieser Schwefelsäure. Zunächst sind die zur Rücktitration angewendeten 18 ccm Barytwasser auf Cubikcentimeter Schwefelsäure umzurechnen, dies geschieht nach dem Ansatze:

$$5{,}72 : 1 = 18 : x$$
$$x = 3{,}146.$$

Jene 18 ccm Barytwasser entsprechen somit 3,146 ccm Schwefelsäure; diese Menge war somit überschüssig vorhanden, so dass zur Sättigung des in den 50 Cubikcentimeter Pottaschelösung vorhanden gewesenen Quantums K^2CO^3 nur

$$20 - 3{,}146 = 16{,}854 \text{ ccm Normalschwefelsäure}$$

verbraucht sind.

Da nun die Zersetzung des kohlensauren Kaliums durch Schwefelsäure sich nach der Gleichung:

$$\underset{138}{K^2CO^3} + \underset{98}{H^2SO^4} = K^2SO^4 + CO^2 + H^2O$$

vollzieht, so sättigen 98 Thle. H^2SO^4 138 Thle. K^2CO^3, mithin die in 1 ccm Normalschwefelsäure vorhandene Menge H^2SO^4, nämlich 0,03802 g: 0,053538 g K^2CO^3:

$$98 : 138 = 0{,}03802 : x$$
$$x = 0{,}053538.$$

Jeder Cubikcentimeter Normal-Schwefelsäure obigen Gehaltes entspricht somit 0,053538 g K^2CO^3. Es waren aber nach vorstehender Rechnung 16,854 ccm solcher Schwefelsäure zur Neutralisation von 50 ccm Pottaschelösung = 0,905 g Potasche erforderlich, mithin müssen diese 50 ccm 16,854 × 0,053538 = 0,90233 g K^2CO^3 enthalten, oder die untersuchte Pottasche enthielt 99,7 Proc. K^2CO^3:

$$0{,}905 : 0{,}90233 = 100 : x$$
$$x = 99{,}7.$$

Das in der rohen Pottasche enthaltene Aetzkali wird hierbei mit auf kohlensaures Salz berechnet. Soll das Aetzkali gesondert neben dem kohlensauren Kalium noch bestimmt werden, so kann dies in der unter Soda, für Aetznatron neben kohlensaurem Natrium, erörterten Weise geschehen.

An Stelle vorstehender Restbestimmungsmethode kann man auch eine directe Bestimmung des in der Pottasche enthaltenen K^2CO^3 ausführen, indem man jene 50 ccm Pottaschelösung, nachdem sie mit Lackmus- oder Rosolsäurelösung versetzt sind, zum Kochen erhitzt und zu der kochenden Flüssigkeit

tropfenweise von der Normalschwefelsäure bis zur Sättigung zufliessen lässt. Es muss jedoch hierbei die Flüssigkeit immer im Kochen erhalten werden, weil anderenfalls die sich entwickelnde Kohlensäure ebenfalls verändernd auf die als Indicator zugesetzte Lackmus- oder Rosolsäurelösung einwirkt.

Aus der Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter Normalschwefelsäure lässt sich dann unmittelbar, wie oben erörtert, die Menge des K^2CO^3 berechnen, welche in den angewendeten 50 ccm Pottaschelösung enthalten war.

Saures kohlensaures Natrium: $NaHCO^3$.

(Na: 27,38, H: 1,19, C: 14,29, O: 57,14) oder (Na^2O: 36,90, H^2O: 10,71, CO^2: 52,39).

Syn.: *Natrum bicarbonicum*, *natrium bicarbonicum*, *natrum carbonicum acidulum*, doppeltkohlensaures Natron, Natriumbicarbonat.

Geschichtliches. Das saure kohlensaure Natrium ist zuerst von Valentin Rose im Jahre 1801 dargestellt worden.

Vorkommen. Das Salz findet sich in manchen kohlensäurereichen Mineralwässern, so z. B. in denen von Bilin, Ems, Vichy etc.

Darstellung. Das saure kohlensaure Natrium wurde früher durch Einleiten von Kohlensäureanhydrid in eine concentrirte Lösung von kohlensaurem Natrium dargestellt, wobei es sich seiner geringeren Löslichkeit wegen als ein krystallinisches Pulver ausscheidet:

Na^2CO^3	+	H^2O	+	CO^2	=	$2NaHCO^3$
Kohlensaures Natrium		Wasser		Kohlensäureanhydrid		Saures kohlensaures Natrium

Jetzt wird das Salz hauptsächlich durch Ueberleiten von Kohlensäureanhydrid über ein Gemisch aus 4 Thln. verwitterten kohlensauren Natriums, und 1 Thl. krystallisirten Salzes, welches man auf flachen Schalen in Kammern ausbreitet, dargestellt. Es bildet sich dabei zunächst Natriumsesquicarbonat, welches alsdann durch weitere Einwirkung des Kohlensäureanhydrids in saures kohlensaures Salz verwandelt wird:

$2Na^2CO^3$	+	CO^2	+	H^2O	=	$(Na^2CO^3 + 2NaHCO^3)$
Kohlensaures Natrium		Kohlensäureanhydrid		Wasser		Natriumsesquicarbonat

$[Na^2CO^3 + 2NaHCO^3]$	+	CO^2	+	H^2O	=	$4NaHCO^3$
Natriumsesquicarbonat		Kohlensäureanhydrid		Wasser		Saures kohlensaures Natrium

Das so gewonnene saure kohlensaure Natrium wird bei möglichst niederer Temperatur (30^0) meist in einer Kohlensäureatmosphäre getrocknet.

Eigenschaften. Das saure kohlensaure Natrium krystallisirt in kleinen monoklinen Tafeln, welche meist zu Krusten vereinigt sind. Das specifische Gewicht des krystallisirten Salzes beträgt bei 16^0 2,22. Das saure kohlensaure Natrium ist in krystallisirtem Zustande luftbeständig. Es besitzt einen milden, schwach alkalischen Geschmack. Curcumafarb-

stoff wird von dem reinen Salze nicht verändert, geröthetes Lackmuspapier dagegen gebläut, Veilchensaft grün gefärbt.

In feuchter Luft erleiden auch die Krystalle des sauren kohlensauren Natriums eine Veränderung, indem sie undurchsichtig werden und stärkere alkalische Reaction annehmen. In gepulvertem Zustande geht das Salz allmälig, namentlich, wenn es in dünner Schicht der Luft ausgesetzt ist, in Natriumsesquicarbonat über.

Löst man das saure kohlensaure Natrium bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser auf, so verliert es dabei schon, namentlich wenn die Mischung stark geschüttelt wird, etwas Kohlensäure. Der Verlust hieran und die dadurch bedingte Bildung von Natriumsesquicarbonat ist um so grösser, je höher die Temperatur ist. In Wasser von gewöhnlicher Temperatur löst es sich im Verhältniss von 1 : 11 zu einer schwach alkalisch reagirenden Flüssigkeit. Durch Wasser über 70° wird das Salz zersetzt, indem Kohlensäureanhydrid entweicht und zunächst anderthalbkohlensaures Natrium, Natriumsesquicarbonat: $Na^2CO^3 + 2NaHCO^3$, gebildet wird.

Nach Poggiale lösen 100 Thle. Wasser von:

0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°
8,95	10,04	11,15	12,24	13,35	14,45	15,57	16,69 Thle. $NaHCO^3$.

In seinem Verhalten ähnelt das saure kohlensaure Natrium dem Kaliumsalz. Dampft man die Lösung des Salzes rasch ein, so scheidet sich beim Erkalten anderthalbkohlensaures Natrium:

$$Na^2CO^3 + 2NaHCO^3 + 3H^2O,$$

in monoklinen Säulen aus. Dieses Salz setzt sich auch aus den sogenannten Natronseen ab, und wird als Trona- und Uraosoda in den Handel gebracht.

Prüfung. Das saure kohlensaure Natrium werde nur in Gestalt von krystallinischen Stücken oder Krusten, welche zum arzneilichen Gebrauche zu einem feinen Pulver zu zerreiben sind, angewendet. Es besitze einen milden salzigen, kaum alkalischen Geschmack. Die wässerige Lösung desselben (1 : 15) werde durch Schwefelwasserstoff nicht verändert: Metalle. Je eine Probe der wässerigen Lösung des zu prüfenden sauren kohlensauren Natriums werde, nachdem sie durch Zusatz von Salpetersäure sauer gemacht ist, durch salpetersaure Silberlösung: Chlormetalle — und durch salpetersaure Baryumlösung: schwefelsaures Salz — gar nicht, oder doch nur sehr wenig getrübt.

Kohlensaures Natrium. Das doppeltkohlensaure Natrium des Handels enthält häufig beträchtliche Mengen von neutralem kohlensaurem Natrium, eine Beimengung, welche dem Salze einen unangenehm alkalischen Geschmack und eine stark alkalische Reaction verleiht. Da kleine Mengen von Na^2CO^3 stets in dem käuflichen Salze vorhanden sind, so ist davon ein Gehalt von 2 bis 3 Proc. zu gestatten. Die Anwesenheit grösserer Mengen als 2 bis 3 Proc. kohlensauren Natriums sind in dem sauren kohlensauren Salze in folgender Weise zu erkennen:

1) Man rühre einige Gramm des fein zerriebenen Präparates mit der 4- bis 5 fachen Menge kalten Wassers an, filtrire die das leichter lösliche kohlensaure

Natrium hauptsächlich enthaltende Lösung ab, und versetze sie mit einem gleichen Volume schwefelsaurer Magnesiumlösung (1 : 4). Es mache sich keine Trübung von kohlensaurem Magnesium bemerkbar.

2) Eine Lösung von 2 g doppelt kohlensaurem Natrium in 30 g kaltem Wasser, welche ohne starkes Schütteln zu bereiten ist (um ein Entweichen von Kohlensäure zu verhindern), werde unter Umrühren in 6 g einer im Verhältnisse von 1 : 20 bereiteten Quecksilberchloridlösung gegossen: es trete nach Verlauf von 3 Minuten nur eine schwache weissliche Trübung ein. Das frühere Eintreten einer Roth -oder Braunrothfärbung würde auf die Anwesenheit von mehr als 3 Proc. neutralen kohlensauren Natriums hinweisen. Da ein einigermaassen beträchtlicher Gehalt an Chlornatrium das Eintreten der Reaction verzögert, so hat man sich zuvor von der möglichsten Abwesenheit dieser Verunreinigung zu überzeugen.

Bringt man eine Lösung von saurem kohlensaurem Natrium mit Quecksilberchloridlösung in dem Verhältnisse ihrer Moleculargewichte zusammen, so wird rothes krystallinisches Quecksilberoxychlorid gefällt, wogegen unter denselben Bedingungen durch neutrales kohlensaures Natrium ein braunrothes, pulvriges Gemisch aus Quecksilberoxyd und Quecksilberoxychlorid abgeschieden wird. In beiden Fällen entsteht neben dem Niederschlage noch eine lösliche Doppelverbindung von kohlensaurem Quecksilberoxyd und saurem kohlensaurem Natrium. Wird jedoch die Quecksilberchloridlösung mit einem grossen Ueberschusse von saurem kohlensaurem Natrium zusammengebracht, so entsteht bei angemessener Verdünnung zunächst kein Niederschlag von Quecksilberoxychlorid, sondern es wird nur jene lösliche Doppelverbindung gebildet. Es bleibt in Folge dessen die Flüssigkeit entweder klar oder es zeigt sich nur eine schwache weissliche Trübung. Erst nach Verlauf einiger Minuten tritt eine Rothfärbung der Mischung von ausgeschiedenem Quecksilberoxychlorid ein, und zwar geschieht dies um so früher, je mehr das angewendete saure kohlensaure Natrium an neutralem Salze: Na^2CO^3, enthält. Nach den Versuchen von E. Biltz enthält das zu prüfende saure kohlensaure Natrium, unter Anwendung obiger Mengenverhältnisse, höchstens 4 Proc. Na^2CO^3, wenn das Gemisch aus 30 g der Lösung desselben (s. oben) mit 5 g Quecksilberchloridlösung (1 : 20) nach Verlauf von 3 Minuten noch keine rothe Ausscheidung, sondern nur eine weissliche Trübung zeigt. Es sind höchstens 3 Proc. Na^2CO^3 vorhanden, wenn die gleiche Erscheinung in einer Mischung aus 30 g Natronlösung und 6 g Quecksilberlösung erst nach 3 Minuten zu beobachten ist; höchstens 2 Proc. Na^2CO^3, wenn unter den gleichen Bedingungen 30 g Natronlösung mit $6\frac{1}{2}$ g Quecksilberlösung zusammengebracht werden können, und höchstens 1 Proc. Na^2CO^3 bei Anwendung von 30 g Natronlösung und 7 g Quecksilberlösung.

Neutrales kohlensaures Natrium: $Na^2CO^3 + 10H^2O$.

(Na: 16,08, C: 4,19, O: 16,79, H^2O: 62,94) oder (Na^2O: 21,68, CO^2: 15,38, H^2O: 62,94).

Syn.: *Natrum carbonicum, natrium carbonicum, sal sodae,* einfach kohlensaures Natron, Soda, Natriumcarbonat.

Geschichtliches. Die Soda scheint schon in den ältesten Zeiten bekannt gewesen zu sein, jedoch wurde sie bis in das vorige Jahrhundert

als nicht verschieden von der Pottasche betrachtet. Unter dem *Nitrum* der Alten dürfte wohl nur Soda zu verstehen sein. Durch die Untersuchungen von Duhamel und Marggraf wurde zunächst in der Mitte des vorigen Jahrhunderts der Nachweis der Verschiedenheit von Soda und Pottasche geliefert. Bis gegen Ende des vorigen Jahrhunderts geschah die Gewinnung der Soda nur aus der Asche der Strand- und Seepflanzen; erst zur Zeit der Continentalsperre wurde durch Leblanc die künstliche Darstellung derselben aus Kochsalz eingeführt.

Vorkommen. Das kohlensaure Natrium findet sich in der Asche aller Pflanzen, besonders der Strand- und Seepflanzen, sowie in aller derjenigen, welche auf stark kochsalzhaltigem Boden gewachsen sind. Während in der Asche der Binnenlandpflanzen die Kaliumsalze überwiegen, treten in der der Seepflanzen die Natriumverbindungen in den Vordergrund. In gelöstem Zustande findet sich das kohlensaure Natrium in vielen Mineralquellen, so z. B. in denen von Carlsbad, Vichy, Ems und Bilin. Als anderthalbkohlensaures Natrium kommt das Natriumcarbonat in vielen Seen, den sogenannten Natronseen vor, z. B. in Ungarn, in Aegypten, in Arabien, in den Ebenen des schwarzen und kaspischen Meeres, in Südamerika etc. Verdunsten derartige Natronseen, so scheidet sich Natriumsesquicarbonat in fester Gestalt ab, oder es wittert in der Nähe derselben aus dem Boden aus (Trona-, Uraosoda).

Darstellung. Die Gewinnung des rohen kohlensauren Natriums ist nur eine fabrikmässige, und zwar ist das dabei zu Grunde gelegte Verfahren ein verschiedenes, je nach dem Materiale, welches dabei Verwendung findet.

1) Natürliche Soda. Von den natürlichen, im Wesentlichen aus anderthalbkohlensaurem Natrium: $Na^2CO^3 + 2NaHCO^3 + 3H^2O$, bestehenden Sodasorten, welche sich beim Austrocknen der Natronseen oder durch Auswitterung abscheiden, befinden sich vornehmlich zwei im Handel, nämlich die in Aegypten gewonnene Tronasoda, und die in Südamerika (Columbien) erzeugte Uraosoda. Kleinere Mengen von natürlicher Soda werden aus Ungarn unter dem Namen Szek oder Szekso in den Handel gebracht.

2) Soda aus Natronpflanzen. Der Gehalt der Asche der See- und Strandpflanzen an kohlensaurem Natrium ist ein verschiedener; er schwankt zwischen 5 und 30 Proc. Es sind dies Pflanzen, welche besonders den Gattungen: *Salsola*, *Salicornia*, *Atriplex*, *Statice*, *Chenopodium*, *Fucus* etc. angehören. Je nach der Art der Pflanzen, aus denen diese Aschen gewonnen werden, haben dieselben eine verschiedene Zusammensetzung und je nach dem Orte ihrer Gewinnung auch verschiedene Namen. So bezeichnet man die in Spanien besonders aus *Salsola soda* erhaltene Asche, ebenso wie die daraus gewonnene Soda als Barilla oder auch nach den Ausfuhrhäfen als Soda von Alicante, Malaga etc.; die in Frankreich aus Salicorniaarten erzeugte als Salicor- oder Blanquettesoda; die aus Fucusarten bereitete als Kelp- (Schottland) und Varecsoda (Normandie).

3) Soda aus Kochsalz nach Leblanc. Nach diesem Verfahren, welches bisher die grössten Sodamengen des Handels lieferte, wird zunächst Chlornatrium durch Einwirkung von Schwefelsäure in schwefelsaures Natrium übergeführt, und dieses dann durch Glühen mit kohlensaurem Calcium und Kohle in kohlensaures Natrium verwandelt.

Ueber die Gewinnung des schwefelsauren Natriums aus Chlornatrium siehe unter *Acid. hydrochlorat. crud.* (S. 178). 100 Thle. des aus Kochsalz erzeugten, wasserfreien schwefelsauren Natriums (Sulfat) werden mit 100 Thln. gepulvertem Kalkstein (kohlensaurem Calcium), und 50 bis 60 Thln. zerkleinerter Steinkohle gemischt, und das Gemisch in Flammenöfen geglüht. Unter Entwickelung von Kohlensäureanhydrid und Kohlenoxyd entsteht hierbei eine weiche Masse, welche neben kohlensaurem Natrium, Calciumoxyd und Schwefelcalcium enthält. Der hierbei stattfindende Process verläuft in der Weise, dass zunächst das schwefelsaure Natrium durch die Kohle zu Schwefelnatrium reducirt wird:

Na^2SO^4	+	$2C$	=	Na^2S	+	$2CO^2$
Schwefelsaures Natrium		Kohle		Schwefelnatrium		Kohlensäureanhydrid

und das auf diese Weise gebildete Schwefelnatrium sich dann mit dem vorhandenen kohlensauren Calcium zu kohlensaurem Natrium und Schwefelcalcium umsetzt:

Na^2S	+	$CaCO^3$	=	Na^2CO^3	+	CaS
Schwefelnatrium		Kohlensaures Calcium		Kohlensaures Natrium		Schwefelcalcium

Namentlich gegen Ende der Sodabildung nach dem Leblanc'schen Verfahren vollzieht sich noch ein secundärer Process, indem eine Reduction des überschüssig zugesetzten kohlensauren Calciums durch Kohle stattfindet:

$CaCO^3$	+	C	=	CaO	+	$2CO$
Kohlensaures Calcium		Kohle		Calciumoxyd		Kohlenoxyd

Das Auftreten des Kohlenoxyds, welches sich durch blaue Flämmchen bemerkbar macht, dient als Kennzeichen für die Beendigung des Sodabildungsprocesses.

Wird die auf diese Weise erzeugte graue oder röthlich gefärbte Sodaschmelze, die nach dem Erkalten eine harte, mehr oder minder poröse Masse bildet, mit Wasser ausgelaugt, so geht das gebildete kohlensaure Natrium in Lösung, während ein Gemisch aus Calciumoxyd und Schwefelcalcium [1]) — Sodarückstände — ungelöst zurückbleibt. Ein Theil des vorhandenen Calciumoxydes veranlasst beim Auslaugen, indem es im Verein mit Wasser auf das gelöste kohlensaure Natrium einwirkt, die Bildung von Aetznatron, welches sich der Sodalauge beimengt:

Na^2CO^3	+	CaO	+	H^2O	=	$2NaOH$	+	$CaCO^3$
Kohlensaures Natrium		Calciumoxyd		Wasser		Natriumhydroxyd		Kohlensaures Calcium

Auch das bei dem Sodabildungsprocesse erzeugte Schwefelcalcium bewirkt bei dem Auslaugen der Sodaschmelze die Bildung einiger secundären Producte, so namentlich von Schwefelnatrium und von Schwefeleisen, welche in Gestalt einer löslichen Doppelverbindung der Sodalauge eine grünlich-bräunliche Farbe verleihen.

Bei dem Auslaugen der zerkleinerten Sodaschmelze ist man darauf bedacht, mit möglickst wenig Wasser eine möglichst vollständige Extraction zu erzielen. Zu diesem Behufe bringt man die auflösende Flüssigkeit wiederholt mit neuen Mengen der auszulaugenden Masse in Berührung und zwar derartig, dass man

---

[1]) Vielleicht auch eine Verbindung von beiden: Calciumoxysulfid.

die frische, auszulaugende Sodaschmelze zunächst mit fast gesättigter Lösung, dann mit verdünnterer Lösung, und schliesslich mit reinem Wasser behandelt.

Die Concentration der durch Absetzen geklärten Sodalauge geschieht in eisernen Pfannen, die entweder von unten oder von oben, durch oberschlächtiges Feuer, geheizt werden. In dem Maasse, wie sich die Lauge durch Verdampfen vermindert, lässt man neue Mengen derselben nachfliessen. Bei genügender Concentration der Lauge scheidet sich kohlensaures Natrium: $Na^2CO^3 + H^2O$, aus. Dasselbe wird von Zeit zu Zeit aus den Pfannen herausgezogen — ausgesoggt — und entweder durch Calciniren im Flammenofen vollständig von Wasser befreit — calcinirte Soda — oder nochmals gelöst, und die Lösung zur Krystallisation eingedampft. Beim Erkalten scheidet sich dann das kohlensaure Natrium mit 10 Mol. Krystallwasser ab: $Na^2CO^3 + 10H^2O$ — krystallisirte Soda.

Die nach wiederholtem Aussoggen schliesslich zurückbleibende Mutterlauge, welche von Schwefeleisen-Schwefelnatrium roth gefärbt ist, die sogenannte Rothlauge, dient meist zur Herstellung von Aetznatron. Zu diesem Behufe dampft man die Rothlauge in gusseisernen Kesseln zur Trockne ein, wobei unter lebhaftem Schäumen eine Zersetzung des ebenfalls in der Lauge enthaltenen Ferrocyannatriums und Cyannatriums eintritt, indem Ammoniak entweicht und Eisenoxyd und graphitartige Kohle abgeschieden werden.

Ist das Schäumen beendet, so erhitzt man die schliesslich bei dem Eindampfen zurückbleibende Salzmasse bis zum rothglühenden Flusse, und bläst mittelst eines eisernen Rohres so lange Luft in die geschmolzene Masse ein, bis alles Schwefelnatrium in schwefelsaures Natrium verwandelt ist. Hierauf wird die geschmolzene Masse einige Stunden der Ruhe überlassen, um auf diese Weise eine Ablagerung des Eisenoxyds und des schwefelsauren Natriums am Boden des Kessels zu bewirken. Hat sich die Schmelze geklärt, so wird sie schliesslich von dem Bodensatze abgeschöpft.

Die in der Rothlauge befindlichen Verunreinigungen können auch durch Zusatz von Natronsalpeter zerstört werden (s. S. 409). Behufs Herstellung von wasserfreier, calcinirter Soda wird auch häufig die bei dem Auslaugen der Sodaschmelze erhaltene Sodalauge direct, mittelst oberschlächtiger Feuerung zur Trockne eingedampft, und der Rückstand nochmals in einem Flammenofen erhitzt, um das darin vorhandene Schwefelnatrium zu oxydiren. Derartige Soda enthält neben anderen Verunreinigungen stets grössere oder kleinere Mengen von Aetznatron.

Vergrössert man bei der Gewinnung der Soda die Menge der verwendeten Kohle, so erreicht man dadurch gleichzeitig auch eine Vermehrung des Aetzkalks, welcher, wie oben erörtert, seine Entstehung der reducirenden Wirkung der Kohle auf das kohlensaure Calcium verdankt. Laugt man alsdann die Sodaschmelze mit heissem Wasser aus, so findet eine weitere Wechselwirkung zwischen dem erzeugten Aetzkalk und kohlensaurem Natrium statt, indem Aetznatron und kohlensaures Calcium gebildet wird. Man erhält also auf diese Weise eine Lauge, welche besonders reich an Aetznatron ist und daher besonders zur Darstellung dieses Präparates (s. oben) Verwendung findet.

4) Soda aus Kryolith. Nicht unbeträchtliche Mengen von Soda werden auch bei der Verarbeitung des Kryoliths, einer in Grönland und Island als Mineral sich vorfindenden Doppelverbindung von Fluoraluminium und Fluornatrium: $Al^2F^6 + 6NaF$, gewonnen. Zu diesem Behufe wird das Mineral in zerkleinertem Zustande zunächst mit Aetzkalk geglüht, und so dasselbe in lösliches Natriumaluminat und unlösliches Fluorcalcium übergeführt:

$(Al^2F^6 + 6\,NaF)$	+	$6\,CaO$	=	$6\,CaF^2$	+	$Na^6Al^2O^6$
Kryolith		Calciumoxyd		Fluorcalcium		Natriumaluminat

Das Natriumaluminat wird mit Wasser ausgelaugt und in die Lösung desselben Kohlensäureanhydrid eingeleitet, wodurch kohlensaures Natrium und Thonerdehydrat — Aluminiumhydroxyd —, welches sich ausscheidet, gebildet wird:

$Na^6Al^2O^6$	+	$3\,CO^2$	+	$3\,H^2O$	=	$3\,Na^2CO^3$	+	$Al^2(OH)^6$
Natrium-aluminat		Kohlensäure-anhydrid		Wasser		Kohlensaures Natrium		Aluminium-hydroxyd

5) Ammoniak-Soda. Der sogenannte Ammoniaksodaprocess bezweckt eine directe Ueberführung des Chlornatriums in kohlensaures Natrium. Zu diesem Behufe wird gesättigte Kochsalzlösung mit saurem kohlensaurem Ammonium in Wechselwirkung gebracht, um hierdurch schwer lösliches saures kohlensaures Natrium und leicht lösliches Chlorammonium zu bilden:

$$NaCl + (NH^4)HCO^3 = NaHCO^3 + NH^4Cl.$$

Um vorstehende Gleichung zu verwirklichen, leitet man in concentrirte Kochsalzlösung gleichzeitig Ammoniak und Kohlensäuregas ein. Das sich allmälig ausscheidende saure kohlensaure Natrium wird gesammelt und nach dem Abtropfen durch schwaches Glühen in neutrales Salz verwandelt. Das dabei entweichende Kohlensäureanhydrid wird von Neuem zur Umwandlung von Ammoniak, welches aus dem gebildeten Salmiak durch Aetzkalk wieder erzeugt wird, in saures kohlensaures Ammonium benutzt.

Gereinigte Soda, *Natrium carbonicum depuratum.*

Die rohe Soda des Handels enthält neben anderen Verunreinigungen meist kleinere oder grössere Mengen von Chlornatrium und schwefelsaurem Natrium, von denen sie jedoch leicht durch Umkrystallisation befreit werden kann. Zu diesem Behufe löst man die käufliche krystallisirte Soda in der halben Gewichtsmenge destillirten Wassers von 30 bis 40° auf, filtrirt die Lösung, und lässt dieselbe an einem kühlen Orte, unter zeitweiligem Umrühren, vollständig erkalten. Die dabei abgeschiedenen kleinen Krystalle sammelt man auf einem Trichter, lässt dieselben gut abtropfen, wäscht sie mit wenig kaltem Wasser oder einer gesättigten Lösung von reinem kohlensaurem Natrium nach, und trocknet sie schliesslich bei gewöhnlicher Temperatur zwischen Fliesspapier.

Eigenschaften. Das kohlensaure Natrium krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur in grossen, wasserhellen, monoklinen Säulen mit 10 Mol. Krystallwasser: $Na^2CO^3 + 10\,H^2O$. Das specifische Gewicht des krystallisirten Salzes beträgt 1,44 bei 16°. Beim Liegen an trockner Luft verwittert das krystallisirte kohlensaure Natrium sehr schnell und zerfällt, indem es nahezu die Hälfte an Gewicht verliert, zu einem feinen weissen Pulver: *Natrum carbonicum siccum.* Erhitzt schmelzen die Krystalle bei 34° in ihrem Krystallwasser zu einer farblosen Flüssigkeit, welche bei fortgesetztem Erhitzen ein pulvriges Salz: $Na^2CO^3 + H^2O$, abscheidet. Dasselbe Salz wird auch erhalten, wenn man das krystallisirte kohlensaure Natrium bei 38°, oder im Vacuum über Schwefelsäure, ver-

wittern lässt. Bei 100° tritt vollständige Entwässerung des kohlensauren Natriums ein. Das vollkommen entwässerte Salz nimmt jedoch beim Liegen an feuchter Luft allmälig wieder Wasser auf.

Aus gesättigten Lösungen krystallisirt das kohlensaure Natrium bei 30 bis 50° in rhombischen Krystallen mit 7 Mol. Wasser: $Na^2CO^3 + 7H^2O$.

In Wasser ist das krystallisirte kohlensaure Natrium leicht löslich, und zwar scheint das Maximum der Löslichkeit beim Schmelzpunkte des Salzes: 34°, zu liegen. Nach Loewel lösen 100 Thle. Wasser von

0°	10°	15°	20°	25°	30°	38°	104°	
21,33	40,94	63,20	92,82	149,13	273,64	1142,17	539,63	Thle. $Na^2CO^3 + 10H^2O$.

Die Abnahme der Löslichkeit des krystallisirten kohlensauren Natriums über 38° beruht auf der Bildung eines an Krystallwasser ärmeren, in Wasser schwerer löslichen Salzes. Die wässerige Lösung besitzt stark alkalische Reaction und alkalischen Geschmack. Das wasserfreie Salz schmilzt bei mässiger Glühhitze und verliert dabei, wenn das Schmelzen längere Zeit fortgesetzt wird, etwas Kohlensäure. Noch leichter schmilzt das wasserfreie kohlensaure Natrium, wenn es mit kohlensaurem Kalium in dem Verhältnisse der Moleculargewichte gemischt wird.

Prüfung. a. Rohes kohlensaures Natrium.

Die rohe Soda bilde farblose, trockne Krystalle, welche in 100 Thln. 37,06 Thle. wasserfreies Salz: Na^2CO^3, enthalten. (Ueber diese Bestimmung siehe unten.)

In Wasser sei die Soda vollständig löslich zu einer farblosen Flüssigkeit, und zeige je eine Probe derselben, nachdem sie mit Salpetersäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt ist, auf Zusatz von salpetersaurer Silberlösung: Chlornatrium, und auf Zusatz von salpetersaurer Baryumlösung: schwefelsaures Natrium, nur eine sehr geringe Trübung.

Die mit Salzsäure sauer gemachte Sodalösung (1 : 2) werde durch Einleiten von Schwefelwasserstoff nicht verändert, ebensowenig erleide auch die ursprüngliche Lösung durch Zusatz von Schwefelammonium eine Veränderung: Metalle.

Unterschwefligsaures Natrium, Schwefelnatrium. Fügt man zu der mit Salpetersäure sauer gemachten Lösung des kohlensauren Natriums sofort etwas salpetersaure Silberlösung, so entstehe nur eine weissliche Trübung, keineswegs aber eine bräunlich-schwarze von gebildetem Schwefelsilber.

Die Abwesenheit dieser beiden Verunreinigungen kann in empfindlicherer Weise auch noch dadurch dargethan werden, dass man eine Probe der wässerigen Sodalösung (1 : 10) zunächst mit etwas Stärkekleister, und alsdann mit 1 bis 2 Tropfen verdünnter Jodlösung versetzt. Ist die zu prüfende Soda frei von unterschwefligsaurem Natrium und Schwefelnatrium, so bewirkt schon ein Tropfen Jodlösung eine bleibende Blaufärbung (Jodstärke), anderenfalls tritt Entfärbung ein.

b. Reines kohlensaures Natrium.

Die Prüfung des reinen kohlensauren Natriums ist in der gleichen Weise wie die Prüfung des rohen Salzes vorzunehmen: Es sei dasselbe jedoch frei von Chlornatrium, Schwefelnatrium, unterschwefligsaurem- und schwefelsaurem Natrium.

Die Bestimmung des Gehaltes einer Soda an wasserfreiem kohlensaurem Natrium: Na^2CO^3, kann ebenso wie die Bestimmung des Gehaltes der Pottasche (s. dort) an K^2CO^3, sowohl auf gewichtsanalytischem, als auch auf maassanalytischem Wege ausgeführt werden. Soll letztere Methode, als die genauere, zur Anwendung kommen, so wägt man sich bei krystallisirter Soda: 20 bis 25 g, bei calcinirter: circa 10 g von einer möglichst gleichartigen, grösseren Durchschnittsprobe genau ab, bringt diese Menge in einen Halb-Literkolben (500 ccm), löst dieselbe in Wasser auf und verdünnt dann die Lösung auf 500 ccm. Von der so bereiteten, gleichmässig gemischten Lösung wendet man alsdann zur Bestimmung des Na^2CO^3, 50 ccm an und verfährt dabei genau so, wie es unter Pottasche erörtert worden ist (vergl. S. 460 u. 461). Die Berechnung ist ebenfalls in analoger Weise auszuführen, nur dass schliesslich die verbrauchte Menge Schwefelsäure nicht auf K^2CO^3, sondern auf Na^2CO^3 nach dem Ansatze:

$$\underset{(98)}{H^2SO^4} : \underset{(106)}{Na^2CO^3} = \underset{\text{(in Grammen ausgedrückt)}}{\text{verbrauchte Menge } H^2SO^4} : x$$

zu berechnen ist.

Auch bei krystallisirter Soda pflegt der Procentgehalt nur als Na^2CO^3 ausgedrückt zu werden.

Bestimmung von Aetznatron neben kohlensaurem Natrium.

Die calcinirte Soda enthält häufig neben Na^2CO^3 beträchtliche Mengen von $NaOH$, welche für gewöhnlich bei der maassanalytischen Bestimmung mit als Na^2CO^3 berechnet werden. Sollte es darauf ankommen, auch diesen Gehalt an $NaOH$ gesondert zu bestimmen, so würde man dabei in folgender Weise zu verfahren haben: Man wägt sich circa 10 g einer gut gemischten Durchschnittsprobe der zu untersuchenden Soda genau ab, bringt dieselbe in einen $\frac{1}{2}$ Literkolben hinein, löst die Probe in Wasser auf und verdünnt schliesslich die Flüssigkeit auf 500 ccm. Die auf diese Weise bereitete Sodalösung theilt man alsdann in zwei gleiche Theile, von denen man den einen zur Bestimmung der Gesammtalkalität, den anderen zur Bestimmung des vorhandenen Aetznatrons verwendet. Die Bestimmung der Gesammtalkalität geschieht in der Weise, dass man die zur Neutralisation verbrauchte Schwefelsäure einfach, wie oben erörtert, auf Na^2CO^3 berechnet, ohne das vorhandene $NaOH$ als solches zu berücksichtigen. Um in der anderen, genau 250 ccm betragenden Hälfte jener Sodalösung das darin vorhandene Aetznatron zu bestimmen, bringt man sie in einen anderen Halb-Literkolben, fügt so viel Chlorbaryumlösung (1 : 10) zu, als noch ein Niederschlag entsteht, verdünnt die Flüssigkeit mit Wasser bis zur 500 Cubikcentimeter-Marke und lässt alsdann, nachdem man die Mischung tüchtig durchgeschüttelt hat, den Niederschlag absetzen. Durch den Zusatz von Chlorbaryumlösung wird alles vorhandene kohlensaure Natrium beseitigt:

$$\underset{\substack{\text{Kohlensaures}\\\text{Natrium}}}{Na^2CO^3} + \underset{\text{Chlorbaryum}}{BaCl^2} = \underset{\substack{\text{Kohlensaures}\\\text{Baryum}}}{BaCO^3} + \underset{\text{Chlornatrium}}{2\,NaCl}$$

Da das gleichzeitig vorhandene Natriumhydroxyd sich mit dem Chlorbaryum zu Chlornatrium und Baryumhydroxyd umsetzt, mithin seinen Wirkungs-

werth nicht verändert, so kann letzterer aus dieser Lösung, nachdem sich das ausgeschiedene kohlensaure Baryum abgesetzt hat, unter Berücksichtigung, dass jene 500 ccm Lösung nur 250 ccm der ursprünglichen Sodalösung entsprechen, leicht in derselben bestimmt werden:

$2 NaOH$	+	$BaCl^2$	=	$2 NaCl$	+	$Ba(OH)^2$
Natrium-hydroxyd		Chlorbaryum		Chlornatrium		Baryum-hydroxyd

Es kann jedoch in diesem Falle, wegen der Anwesenheit des überschüssigen Chlorbaryums, die Bestimmung des $NaOH$ nicht mit Normalschwefelsäure, sondern mit einer Salpetersäure von bekanntem Gehalte ausgeführt werden. Man misst sich zu diesem Behufe mittelst einer Pipette 50 ccm von der vollständig durch Absetzen geklärten Lösung, ohne den Niederschlag von kohlensaurem Baryum aufzurühren, ab, bringt dieselben in eine Kochflasche, fügt etwas Rosolsäure- oder Lackmuslösung hinzu, und lässt unter Umschwenken so lange Salpetersäure aus einer Bürette tropfenweise zufliessen, bis die Rosafärbung der Rosolsäure eben verschwindet oder die Blaufärbung des Lackmus eben in Roth übergegangen ist. Aus der Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter Salpetersäure ist dann leicht die Menge des $NaOH$, welche in jenen 50 ccm Natronlösung vorhanden war, zu berechnen.

Zu diesem Behufe berechnet man zunächst die Gewichtsmenge HNO^3, welche in der zur Neutralisation verbrauchten Anzahl von Cubikcentimetern Salpetersäure enthalten ist, und hieraus schliesslich das Aetznatron selbst, nach dem Ansatze:

$$\underset{(63)}{HNO^3} : \underset{(40)}{NaOH} = \text{verbrauchte } HNO^3 : x$$

(in Grammen ausgedrückt)

Multiplicirt man dann die auf diese Weise ermittelte Menge von Aetznatron mit 20, so ergiebt sich das Quantum $NaOH$, welches in der zur Bestimmung verwendeten calcinirten Soda enthalten war, da die angewendeten 50 ccm Natronlösung nur 25 ccm der ursprünglichen, in Summa 500 ccm betragenden Sodalösung, entsprechen.

Die Menge des so gefundenen $NaOH$ war bei der Bestimmung der Gesammtalkalität mit auf Na^2CO^3 berechnet worden, und ist dieselbe daher, um die wirklich vorhandene Menge Na^2CO^3 zu erhalten, hiervon abzuziehen, natürlich nachdem man sie zuvor auf Na^2CO^3 umgerechnet hat.

Behufs Herstellung einer Salpetersäure von genau bekanntem Gehalte verdünnt man circa 100 g reiner officineller Salpetersäure (30 Proc. HNO^3) mit Wasser auf 1000 ccm und bestimmt darin den Gehalt an HNO^3 in folgender Weise:

Von der dem Gehalte nach zu bestimmenden Normalsalpetersäure lässt man 10 ccm aus einer Bürette in eine geräumige Porcellanschale fliessen, versetzt dieselben mit einigen Tropfen Lackmus- oder Rosolsäurelösung, und fügt schliesslich aus der Barytwasserbürette (s. S. 120) unter Umrühren schnell so viel Normalbarytwasser zu, bis bei Anwendung von Lackmus eine Aenderung der Färbung aus Roth in Rothviolett, bei Anwendung von Rosolsäure aus Blassgelblich in Blassrosa eintritt. Eine derartige Bestimmung ist zur Controlle zu wiederholen, und alsdann die Zahl der Cubikcentimeter Normal-Barytwasser, welche zur Neutralisation der angewendeten 10 ccm Normal-Salpetersäure erforderlich war, zu notiren.

Hat man auf diese Weise das Verhältniss zwischen dem Normal-Barytwasser und der Normal-Salpetersäure in Cubikcentimetern ermittelt, und kennt man ferner auch das Verhältniss in Cubikcentimetern zwischen Normal-Barytwasser und Normal-Schwefelsäure, sowie auch den Gehalt der letzteren an H^2SO^4 (beides ist eventuell, wie S. 217 u. 218 erörtert, leicht zu bestimmen), so kann man auch den Gehalt der Normal-Salpetersäure an HNO^3 berechnen, da 1 Mol. H^2SO^4 = 98 Gew.-Thle., den gleichen Wirkungswerth haben wie 2 Mol. HNO^3 = 126 Gew.-Thle.:

$$\underset{(171)}{Ba(OH)^2} + \underset{(98)}{H^2SO^4} = BaSO^4 + 2H^2O$$

$$\underset{(171)}{Ba(OH)^2} + \underset{(126)}{2HNO^3} = Ba(NO^3)^2 + 2H^2O$$

Beispiel. Die Normal-Schwefelsäure enthalte z. B., wie S. 218 angenommen, in jedem Cubikcentimeter 0,03802 g H^2SO^4, und jeder Cubikcentimeter dieser Säure entspreche 5,72 ccm Normal-Barytwasser. Zur Neutralisation von 10 ccm obiger Normal-Salpetersäure seien ferner 30 ccm Normal-Barytwasser erforderlich gewesen.

Entsprechen 5,72 ccm Normal-Barytwasser 1 ccm Normal-Schwefelsäure = 0,03802 g H^2SO^4, so werden 30 ccm davon 0,1994 g H^2SO^4 entsprechen:

$$5{,}72 : 0{,}03802 = 30 : x; \quad x = 0{,}1994.$$

Haben aber 98 Gew.-Thle. H^2SO^4 gleichen Wirkungswerth wie 126 Gew.-Thle. HNO^3 (s. oben), so werden jene 0,1994 g H^2SO^4 ebensoviel Normal-Barytwasser neutralisiren (30 ccm) wie 0,25637 g HNO^3:

$$98 : 126 = 0{,}1994 : x; \quad x = 0{,}25637.$$

Die auf diese Weise berechnete Salpetersäuremenge: 0,25637 g HNO^3, muss somit in den 10 ccm Normal-Salpetersäure, welche die Neutralisation von 30 ccm Normal-Barytwasser bewirkten, enthalten sein, oder

1 ccm Normal-Salpetersäure enthält 0,025637 g HNO^3.

Beispiel für die Bestimmung von NaOH neben Na^2CO^3 in der calcinirten Soda.

Zur Bestimmung seien abgewogen 11,5 g calcinirte Soda, und diese in Wasser zu 500 ccm Flüssigkeit aufgelöst.

I. Bestimmung der Gesammtalkalität, ausgedrückt als Proc.: Na^2CO^3.

Angenommen es seien zur Bestimmung 50 ccm obiger Sodalösung angewendet worden, diese habe man mit 35 ccm Normal-Schwefelsäure (1 ccm = 0,03802 g H^2SO^4) gekocht, und schliesslich zur Rücktitration 28,6 ccm Normal-Barytwasser (5,72 ccm = 1 ccm Normal-Schwefelsäure) verbraucht.

Zunächst ist aus der zur Rücktitration verbrauchten Menge Normal-Barytwassers der Ueberschuss, welcher an Normal-Schwefelsäure vorhanden war, zu berechnen. Dies geschieht nach dem Ansatze:

$$5{,}72 : 1 = 28{,}6 : x; \quad x = 5.$$

Es war somit ein Ueberschuss von 5 ccm Normal-Schwefelsäure vorhanden, und sind mithin zur Neutralisation jener 50 ccm Sodalösung nur 35 — 5 = 30 ccm

Normal-Schwefelsäure erforderlich gewesen. Da 1 ccm Normal-Schwefelsäure 0,03802 g H^2SO^4 enthält, so ist diese Neutralisation durch 30 × 0,03802 = 1,1406 g H^2SO^4 bewirkt worden.

Nach der Gleichung:

$$\underset{(106)}{Na^2CO^3} + \underset{(98)}{H^2SO^4} = Na^2SO^4 + CO^2 + H^2O$$

neutralisiren 98 Gew.-Thle. H^2SO^4 106 Gew.-Thle. Na^2CO^3, jene 1,1406 g H^2SO^4 werden somit 1,2337 g Na^2CO^3 sättigen:

$$98 : 106 = 1{,}1406 : x; \quad x = 1{,}2337.$$

Diese Menge Na^2CO^3 muss in den angewendeten 50 ccm Sodalösung enthalten sein; die Gesammtmenge der zur Bestimmung angefertigten Sodalösung: 500 ccm = 11,5 calcinirter Soda, muss mithin 10 × 1,2337 = 12,337 g Na^2CO^3 enthalten, oder die geprüfte Soda besitzt einen Gehalt von 107,28 Proc. Na^2CO^3:

$$11{,}5 : 12{,}337 = 100 : x; \quad x = 107{,}28.$$

Ein derartiger, die Gesammtalkalität ausdrückender Gehalt an Na^2CO^3 ist natürlich nur möglich, wenn das neben Na^2CO^3 vorhandene NaOH mit auf Na^2CO^3 berechnet wird, wie es thatsächlich bei vorstehender Bestimmung der Fall war.

II. Bestimmung des vorhandenen NaOH.

Angenommen es seien von der Sodalösung, nachdem dieselbe mit Chlorbaryumlösung versetzt und auf diese Weise (s. oben) von Na^2CO^3 befreit war, 50 ccm mittelst einer Pipette abgemessen worden, und dieselben haben zur Neutralisation 12 ccm obiger Normal-Salpetersäure (1 ccm = 0,025637 g HNO^3) erfordert, so würde an Salpetersäure: HNO^3 verbraucht sein: 12 × 0,025637 = 0,307644 g.

Nach der Gleichung:

$$\underset{(40)}{NaOH} + \underset{(63)}{HNO^3} = NaNO^3 + H^2O$$

neutralisiren 63 Gew.-Thle. HNO^3 40 Gew.-Thle. NaOH, jene 0,307644 g HNO^3 müssen somit 0,19533 g NaOH sättigen:

$$63 : 40 = 0{,}307644 : x; \quad x = 0{,}19533.$$

Die angewendeten 50 ccm Natronlösung, welche jedoch nur 25 ccm der ursprünglichen Sodalösung entsprechen (s. oben), enthalten also 0,19533 g NaOH, die Gesammtmenge von 500 ccm Sodalösung = 11,5 g calcinirter Soda wird somit 20 × 0,19533 = 3,9066 g NaOH oder 33,97 Proc. enthalten:

$$11{,}5 : 3{,}9066 = 100 : x; \quad x = 33{,}97.$$

Diese 33,97 Proc. NaOH sind in der Gesammtalkalität, ausgedrückt als 107,28 Proc. Na^2CO^3, mit eingeschlossen, da sie bei deren Berechnung mit als Na^2CO^3 in Rechnung gestellt wurden. Um also die Menge von Na^2CO^3, welche wirklich in der analysirten Soda enthalten war, zu ermitteln, sind jene 33,97 Proc. NaOH auf Na^2CO^3 umzurechnen, und die sich dabei ergebende Menge von 107,28 abzuziehen. Da 2 Mol. NaOH = 80 Gew.-Thle. 1 Mol. Na^2CO^3 = 106 Gew.-Thln. entsprechen, so ergiebt sich:

$$80 : 106 = 33{,}97 : x; \quad x = 45{,}01$$
$$107{,}28 - 45{,}01 = 62{,}27 \text{ Proc. } Na^2CO^3.$$

Die analysirte calcinirte Soda enthielt somit

62,27 Proc. Na^2CO^3 und
33,97 „ NaOH.

Specifisches Gewicht der wässerigen Lösung des kohlensauren Natriums bei 15^0 nach Gerlach.

Procente Na^2CO^3 $+ 10 H^2O$	Specifisches Gewicht	Procente Na^2CO^3 $+ 10 H^2O$	Specifisches Gewicht	Procente Na^2CO^3 $+ 10 H^2O$	Specifisches Gewicht
1	1,004	14	1,054	27	1,106
2	1,008	15	1,058	28	1,110
3	1,012	16	1,062	29	1,114
4	1,016	17	1,066	30	1,119
5	1,020	18	1,070	31	1,123
6	1,023	19	1,074	32	1,126
7	1,027	20	1,078	33	1,130
8	1,031	21	1,082	34	1,135
9	1,035	22	1,086	35	1,139
10	1,039	23	1,090	36	1,143
11	1,043	24	1,094	37	1,147
12	1,047	25	1,099	38	1,150
13	1,050	26	1,103		

Saures kohlensaures Ammonium: NH^4HCO^3. Dieses Salz findet sich in krystallisirtem Zustande zuweilen in Guanolagern vor. Dasselbe bildet sich beim Einleiten von Kohlensäureanhydrid im Ueberschusse in wässerige Ammoniakflüssigkeit. Das saure kohlensaure Ammonium wird ferner als Rückstand erhalten, wenn das käufliche kohlensaure Ammonium längere Zeit an der Luft liegt oder wenn es mit einer zur Lösung ungenügenden Menge Wassers behandelt wird. Das saure kohlensaure Ammonium krystallisirt in rhombischen, über 60^0 sublimirenden Krystallen, welche im trocknen Zustande nicht nach Ammoniak riechen.

Neutrales kohlensaures Ammonium: $(NH^4)^2CO^3 + H^2O$. Man erhält dieses Salz durch Behandeln des käuflichen kohlensauren Ammoniums mit starker Ammoniakflüssigkeit. Dasselbe bildet feine, glänzende, wenig beständige, stark nach Ammoniak riechende Krystalle, welche leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich sind.

Käufliches kohlensaures Ammonium: $NH^4HCO^3 + \left.\begin{matrix}NH^4O\\NH^2\end{matrix}\right\}CO$.

(N: 26,75, H: 7,01, C: 15,29, O: 50,95) oder (NH^3: 32,48, CO^2: 56,05, H^2O: 11,47).

Syn.: *Ammonium carbonicum, ammoniacum carbonicum, sal volatile siccum, alkali volatile siccum, sal cornu cervi depuratum*, flüchtiges Laugensalz, Hirschhornsalz.

Geschichtliches. Das kohlensaure Ammonium wurde bereits durch Raymundus Lullus im 13. Jahrhundert aus dem Harne dargestellt. Aus Salmiak ist das Salz jedoch erst im 15. Jahrhundert durch Basilius Valentinus bereitet worden.

Darstellung. Das kohlensaure Ammonium wurde früher im unreinen Zustande gewonnen, indem man stickstoffhaltige organische Stoffe, wie Horn, Lederabfälle etc. der trocknen Destillation unterwarf. Das auf diese Weise dargestellte, mehr oder minder durch brenzliche Oele — Thieröl — verunreinigte Salz führte den Namen Hirschhornsalz, *Sal cornu cervi* oder *Ammonium carbonicum pyroleosum.* Durch wiederholte Sublimation mit Kohle wurde das auf diese Weise gewonnene Präparat alsdann von den fremden Beimengungen befreit.

Jetzt wird im Grossen das Salz durch Sublimation eines innigen Gemisches aus Chlorammonium oder schwefelsaurem Ammonium und kohlensaurem Calcium (Kreide) unter Zusatz von etwas Kohle bereitet, wobei Chlorcalcium oder schwefelsaures Calcium als Rückstand verbleibt und Ammoniak und käufliches kohlensaures Ammonium, welche in geeigneten Vorlagen aufgefangen werden, sich verflüchtigen:

$$\underset{\text{Chlorammonium}}{4NH^4Cl} + \underset{\text{Kohlensaures Calcium}}{2CaCO^3} = \underset{\text{Käufliches kohlensaures Ammonium}}{NH^4HCO^3 + \left.\begin{matrix}NH^4O\\NH^2\end{matrix}\right\}CO}$$

$$+ \underset{\text{Wasser}}{H^2O} + \underset{\text{Ammoniak}}{NH^3} + \underset{\text{Chlorcalcium}}{2CaCl^2}$$

$$\underset{\text{Schwefelsaures Ammonium}}{2(NH^4)^2SO^4} + \underset{\text{Kohlensaures Calcium}}{2CaCO^3} = \underset{\text{Käufliches kohlensaures Ammonium}}{NH^4HCO^3 + \left.\begin{matrix}NH^4O\\NH^2\end{matrix}\right\}CO}$$

$$+ \underset{\text{Wasser}}{H^2O} + \underset{\text{Ammoniak}}{NH^3} + \underset{\text{Schwefelsaures Calcium}}{2CaSO^4}$$

Eigenschaften. Das käufliche kohlensaure Ammonium bildet weisse, feste, durchscheinende Massen von faserig-krystallinischem Gefüge. Dasselbe besitzt einen stark ammoniakalischen, aber nicht brenzlichen Geruch und einen scharf laugenhaften Geschmack. Es löst dasselbe sich in 4 Thln. Wassers von gewöhnlicher Temperatur, theilweise dagegen nur in Alkohol.

Das käufliche kohlensaure Ammonium besitzt keine ganz constante Zusammensetzung. Dieselbe ändert sich mit der Bereitungsweise. Man nahm früher an, dass die Zusammensetzung des käuflichen kohlensauren Ammoniums der des anderthalb kohlensauren Natriums entspräche und gab ihm daher die Formel:

$$(NH^4)^2CO^3 + 2\,NH^4HCO^3 \text{ oder } (NH^4)^4C^3O^8 + H^2O.$$

Das jetzt im Handel befindliche Präparat entspricht jedoch dieser Zusammensetzung nicht, sondern ist dasselbe zu betrachten als eine Verbindung gleicher Molecüle sauren kohlensauren Ammoniums: NH^4HCO^3, und carbaminsauren Ammoniums: $\left.\begin{matrix}NH^4O\\NH^2\end{matrix}\right\}CO = \begin{matrix}NH^2\\|\\CO\\|\\ONH^4\end{matrix}$, und ist ihm in Folge dessen die Formel: $NH^4HCO^3 + \left.\begin{matrix}NH^4O\\NH^2\end{matrix}\right\}CO$, zuzuertheilen.

Von dem carbaminsauren Ammonium, der Ammoniumverbindung der im freien Zustande nicht bekannten Carbaminsäure wird in dem zweiten, organischen Theile dieses Lehrbuches die Rede sein.

Bewahrt man das käufliche kohlensaure Ammonium an der Luft oder in schlecht verschlossenen Gefässen auf, so verflüchtigt sich das carbaminsaure Ammonium, indem es sich in Kohlensäureanhydrid und Ammoniak spaltet, und es bleibt ein weisses, pulveriges, aus saurem kohlensaurem Ammonium: NH^4HCO^3, bestehendes Salz zurück:

$$NH^4HCO^3 + \left.\begin{matrix}NH^4O\\NH^2\end{matrix}\right\}CO = NH^4HCO^3 + 2\,NH^3 + CO^2$$

Käufliches kohlensaures Ammonium — Saures kohlensaures Ammonium — Ammoniak — Kohlensäureanhydrid

Diese leichte Zersetzbarkeit des käuflichen kohlensauren Ammoniums, welche sich bei längerer Aufbewahrung des Präparates durch einen mehr oder minder dicken, pulverigen Ueberzug der festen Stücke bemerkbar macht, bedingt einen sorgfältigen Verschluss der zur Aufbewahrung benutzten Gefässe. An den Stopfen derselben setzen sich nicht selten kleinere oder grössere Mengen von carbaminsaurem Ammonium an, welches seine Entstehung einer Wiedervereinigung von Ammoniak und Kohlensäureanhydrid verdankt:

$$2\,NH^3 + CO^2 = \left.\begin{matrix}NH^4O\\NH^2\end{matrix}\right\}CO$$

Ammoniak — Kohlensäureanhydrid — Carbaminsaures Ammonium

Uebergiesst man das käufliche kohlensaure Ammonium mit Alkohol von 90 bis 91 Proc., so wird es in seine Bestandtheile zerlegt, indem das carbaminsaure Ammonium in Lösung geht, das saure kohlensaure Ammonium dagegen ungelöst bleibt. Letztere Verbindung bleibt auch ungelöst, wenn das käufliche kohlensaure Ammonium mit einer zur Lösung

ungenügenden Menge Wassers behandelt wird. Die wässerige Lösung enthält ein Gemisch aus saurem und neutralem kohlensaurem Ammonium; in letzteres Salz wird das carbaminsaure Ammonium durch Aufnahme von Wasser verwandelt:

$$NH^4HCO^3 + \left.\begin{matrix}NH^4O\\NH^2\end{matrix}\right\}CO + H^2O = NH^4HCO^3 + (NH^4)^2CO^3$$

Käufliches kohlensaures Ammonium — Wasser — Saures kohlensaures Ammonium — Neutrales kohlensaures Ammonium

Prüfung. Das käufliche kohlensaure Ammonium werde möglichst in weissen, festen, durchscheinenden Stücken von faserig krystallinischem Gefüge verwendet. Die sonstige gute Beschaffenheit desselben kennzeichnet sich durch folgendes Verhalten:

1) Flüchtigkeit. Ein kleines Stück des zu prüfenden Präparates hinterlasse beim Erhitzen auf einem Platinbleche keinen Rückstand.

2) Löslichkeit. Das käufliche kohlensaure Ammonium sei in 4 bis 5 Thln. kalten Wassers vollkommen löslich. Ein beträchtlicher Gehalt an saurem kohlensaurem Ammonium: NH^4HCO^3, welches, wie oben erörtert, sich durch Zersetzung des käuflichen Präparates bildet, vermindert die Löslichkeit.

3) Schwefelammonium verändere die wässerige Auflösung des käuflichen kohlensauren Ammoniums nicht: Eisen etc., ebensowenig verursache ein Zusatz von oxalsaurem Ammonium eine Trübung: Calciumverbindungen.

4) Die mit Salzsäure sauer gemachte, wässerige Lösung erleide durch Zusatz von Chlorbaryumlösung, selbst nach längerem Stehen, keine Trübung: schwefelsaures Ammonium —, ebensowenig werde dieselbe durch Sättigung mit Schwefelwasserstoff verändert: Metalle. Eine Braunfärbung würde besonders auf die Anwesenheit von Blei hindeuten. Zu letzterer Prüfung wird es sich empfehlen, ein nicht zu geringes Quantum (10 bis 20,0) einer möglichst concentrirten Lösung anzuwenden.

5) Salpetersaure Silberlösung veranlasse in der mit Salpetersäure übersättigten wässerigen Lösung keine oder doch nur eine sehr geringe Trübung: Chlorammonium. Eine gelbliche Trübung würde auf einen Gehalt an Jodammonium hinweisen.

Kohlensaures Lithium: Li^2CO^3.

(Li: 18,92, C: 16,22, O: 64,86) oder (Li^2O: 40,54, CO^2: 59,46).

Syn.: *Lithium carbonicum*, *lithion carbonicum*, Lithiumcarbonat.

Darstellung. Das kohlensaure Lithium kann wegen seiner Schwerlöslichkeit in Wasser leicht aus den concentrirten Lösungen von Lithiumhydroxyd, Chlorlithium oder salpetersaurem Lithium durch kohlensaures Kalium, -Natrium oder -Ammonium abgeschieden werden. Bei der Darstellung des kohlensauren Lithiums im Grossen geht man meist direct von dem Lithiumglimmer oder dem Lepidolit aus. Diese Mineralien enthalten neben Kieselsäure, Aluminium, Eisen, Kalium, Natrium und Fluor, 3 bis 5 Proc. Lithium. Behufs Gewinnung des kohlensauren Lithiums werden diese Minerale zunächst geglüht, um sie aufzulockern, alsdann fein gepulvert und unter Anwendung von concentrirter Schwefelsäure in der Wärme aufgeschlossen. Das vorhandene Fluor entweicht hierbei als Fluorsilicium, während die Basen unter gleichzeitiger Abscheidung

von Kieselsäure in schwefelsaure Salze übergeführt werden. Die Masse wird hierauf zur Verflüchtigung der Schwefelsäure schwach geglüht, nach dem Erkalten mit Wasser ausgezogen und die erhaltene Lösung mit Kalkmilch gekocht, um Eisen und Thonerde abzuscheiden. Das Filtrat enthält neben kleinen Mengen von Kalk das Kalium, Natrium und Lithium als Hydroxyde in Lösung. Behufs Abscheidung des Lithiums wird die Lösung zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen und die concentrirte Lösung mit kohlensaurem Ammonium versetzt, wodurch sich das Lithium in Gestalt des schwerlöslichen kohlensauren Salzes ausscheidet. Dieser Niederschlag wird gesammelt und durch Auswaschen mit kaltem Wasser oder besser mit verdünntem Alkohol von den übrigen beigemengten Alkalien befreit.

Eigenschaften. Das kohlensaure Lithium ist ein geruchloses, weisses, krystallinisches, luftbeständiges Pulver von alkalischer Reaction und schwach alkalischem Geschmack. Schon bei mässiger Hitze schmilzt dasselbe und giebt dabei etwas Kohlensäureanhydrid ab. Die zum Schmelzen des kohlensauren Lithiums erforderliche Temperatur ist eine ungleich niedrigere als die, bei welcher die kohlensauren Salze des Kaliums und Natriums zu schmelzen beginnen. Beim Erkalten erstarrt das geschmolzene kohlensaure Lithium zu einer krystallinischen Masse, welche eine Verbindung von Lithiumoxyd mit kohlensaurem Lithium enthält. An Wasser von gewöhnlicher Temperatur erfordert es zur Lösung etwas mehr als 100 Thle. In Alkohol ist es unlöslich.

Kocht man das kohlensaure Lithium längere Zeit mit Wasser, so giebt es einen Theil seines Kohlensäuregehaltes ab, indem eine entsprechende Menge von Lithiumhydroxyd gebildet wird.

Das kohlensaure Lithium kennzeichnet sich leicht durch vorstehende Merkmale, sowie die Rothfärbung, welche es der nicht leuchtenden Flamme ertheilt, wenn es mit Salzsäure befeuchtet mittelst eines Platindrahtes in dieselbe eingeführt wird.

Prüfung. Die Reinheit des Salzes ergiebt sich ausser durch obige Eigenschaften durch folgende Merkmale:

1) Löslichkeit. 1 Thl. des Präparates werde von etwas weniger als 100 Thln. Wassers von 15^0 nicht vollständig, dagegen von etwas mehr als 100 Thln. vollkommen klar gelöst: fremde kohlensaure Salze.

2) Die mit Salzsäure neutralisirte oder damit schwach sauer gemachte wässerige Lösung werde weder durch Schwefelwasserstoff, noch durch Schwefelammonium verändert: Metalle —; ebensowenig erleide dieselbe beim Kochen mit kohlensaurer Natriumlösung: Calcium-, Magnesiumverbindungen —, oder auf Zusatz von salzsäurehaltiger Chlorbaryumlösung: schwefelsaures Salz —, irgend welche Trübung.

3) Kohlensaures Kalium und Natrium. Ein Theil der mit Salzsäure neutralisirten, wässerigen Lösung liefere beim Verdampfen einen Rückstand, welcher in einem Gemische aus gleichen Theilen Alkohol und Aether vollständig löslich ist. Etwa vorhandene Kalium- und Natriumverbindungen würden hierbei als Chlorverbindungen ungelöst bleiben.

4) Kohlensaures Calcium. Die klare, wässerige Lösung des Salzes werde durch Zusatz von oxalsaurer Ammonium- oder oxalsaurer Kaliumlösung nicht getrübt.

5) In Salpetersäure gelöst erleide das Salz nach Zusatz von salpetersaurer Silberlösung keine oder doch nur eine sehr geringe Trübung: Chlorverbindungen.

Kieselsaure Salze der Alkalimetalle.

Kieselsaures Kalium. Verbindungen der Kieselsäure mit dem Kalium: Kaliumsilicate, finden sich natürlich in vielen Mineralien vor — Feldspathe —, ebenso machen dieselben einen Hauptbestandtheil des schwer schmelzbaren Glases aus. Gut charakterisirte, krystallisirte Salze sind dagegen nicht bekannt. Das sogenannte Kaliwasserglas, welches man durch Zusammenschmelzen von 45 Thln. Quarzsand, 30 Thln. Pottasche und 3 Thln. Kohlenpulver erhält, ist ebenfalls eine Verbindung von Kieselsäure mit dem Kalium von nicht genau bekannter Zusammensetzung. Dasselbe bildet eine amorphe, durchsichtige Masse, welche, nachdem sie fein gepulvert ist, sich bei mehrstündigem Kochen mit Wasser darin löst. Eine derartige Auflösung lässt sich dann bis zur Syrupconsistenz eindampfen. Eine solche Lösung von Wasserglas trocknet an der Luft zu einem glasartigen, harten Firniss ein, man benutzt dieselbe daher zum Anstrich und zur Imprägnation verschiedener Gegenstände, um dieselben dadurch luft- und feuerbeständiger zu machen. Auch zur Fixirung von Wandgemälden — Stereochromie — hat die Lösung des Wasserglases Verwendung gefunden.

Kieselsaures Natrium. Auch das kieselsaure Natrium ist ein Bestandtheil vieler Mineralien und des Glases. Ein Salz von der Zusammensetzung $Na^2SiO^3 + 6H^2O$ krystallisirt in leicht löslichen monoklinen Krystallen aus einer Lösung von Kieselsäure in Natronhydrat. Das sogenannte Natronwasserglas, welches durch Zusammenschmelzen von 45 Thln. Quarzsand, 23 Thln. calcinirter Soda und 3 Thln. Kohle bereitet wird, entspricht in seinen Eigenschaften und in seiner Verwendung dem Kaliwasserglas.

Ein kieselsaures Ammonium ist bisher nicht bekannt.

e. Schwefelverbindungen der Alkalimetalle.

$K^2S(+5H^2O)$ Einfach-Schwefelkalium	$Na^2S(+9H^2O)$ Einfach-Schwefelnatrium	$(NH^4)^2S$ Einfach-Schwefelammonium
K^2S^2 Zweifach-Schwefelkalium	Na^2S^2 Zweifach-Schwefelnatrium	
K^2S^3 Dreifach-Schwefelkalium	Na^2S^3 Dreifach-Schwefelnatrium	
K^2S^4 Vierfach-Schwefelkalium	Na^2S^4 Vierfach-Schwefelnatrium	
K^2S^5 Fünffach-Schwefelkalium	Na^2S^5 Fünffach-Schwefelnatrium	
$KHS(+\frac{1}{2}H^2O)$ Kaliumsulfhydrat	$NaHS$ Natriumsulfhydrat	NH^4HS Ammoniumsulfhydrat

Das Kalium und das Natrium vereinigen sich direct mit dem Schwefel unter heftiger Feuererscheinung, wenn sie damit zusammengeschmolzen werden. Je nach den angewendeten Mengenverhältnissen entstehen dabei verschiedene Verbindungen.

Einfach-Schwefelkalium: K^2S. Dieses Salz wird erhalten durch Glühen eines innigen Gemenges aus 7 Thln. schwefelsauren Kaliums und 2 Thln. Kohle in einem gut bedeckten Tiegel:

K^2SO^4	$+ 4C =$	K^2S	$+ 4CO$
Schwefelsaures Kalium	Kohle	Einfach-Schwefelkalium	Kohlenoxyd

In Lösung wird dasselbe erhalten, wenn man ein Volum Kalilauge mit Schwefelwasserstoff sättigt und dann dieser Flüssigkeit noch ein gleiches Volum derselben Kalilauge zumischt. Das bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Kaliumhydroxyd entstandene Kaliumsulfhydrat: KSH, vereinigt sich in concentrirter Lösung mit dem noch zugefügten Kaliumhydroxyd zu Einfach-Schwefelkalium:

KSH	$+ KOH =$	K^2S	$+ H^2O$
Kaliumsulfhydrat	Kaliumhydroxyd	Einfach-Schwefelkalium	Wasser

Eigenschaften. Das Einfach-Schwefelkalium bildet in geschmolzenem Zustande eine schwarze Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer rothen, krystallinischen, an der Luft zerfliessenden Masse erstarrt. In wenig Wasser löst es sich unverändert auf; durch viel Wasser wird es in Kaliumsulfhydrat und Kaliumhydroxyd zerlegt:

$$K^2S + H^2O = KSH + KOH.$$

Aus sehr concentrirter Lösung krystallisirt das Salz mit 5 Mol. Krystallwasser: $K^2S + 5H^2O$, in zerfliesslichen Prismen.

Durch Erhitzen eines innigen Gemenges von 2 Thln. schwefelsaurem Kalium und 1 Thl. Kienruss entsteht ein an der Luft sich von selbst entzündendes — pyrophorisches — Schwefelkalium.

Kaliumsulfhydrat: KSH. Diese Verbindung entsteht durch Sättigung von Kalilauge mit Schwefelwasserstoff. Beim Eindampfen der Lösung im Vacuum krystallisirt das Salz mit ½ Mol. Krystallwasser: $KSH + \frac{1}{2} H^2O$, in farblosen, zerfliesslichen Rhomboëdern.

Die mehrfach Schwefelkaliumverbindungen — Kaliumpolysulfide — bilden sich beim Zusammenschmelzen von Einfach-Schwefelkalium mit den entsprechenden Schwefelmengen, unter Beobachtung der zur Bildung derselben erforderlichen Temperatur, indem unter 600° Fünffach-Schwefelkalium: K^2S^5, zwischen 600° und 800° Vierfach-Schwefelkalium: K^2S^4 und bei noch höherer Temperatur (900°) Dreifach-Schwefelkalium: K^2S^3, gebildet wird. Diese Kaliumpolysulfide bilden braungelbe, nach Schwefelwasserstoff riechende Massen. Leichter als die festen Verbindungen lassen sich die Lösungen derselben erhalten, wenn man eine concentrirte wässerige Auflösung von Einfach-Schwefelkalium mit den entsprechenden Schwefelmengen bei Abschluss der Luft kocht.

Schwefelleber.

Syn.: *Kalium sulfuratum, hepar sulfuris.*

Das unter dem Namen Schwefelleber gebräuchliche Präparat ist je nach den zu seiner Bereitung angewendeten Mengenverhältnissen und der dabei innegehaltenen Temperatur ein Gemisch von verschiedenen Kaliumpolysulfiden mit unterschwefligsaurem- und schwefelsaurem Kalium. Die Schwefelleber wird bereitet durch Zusammenschmelzen von kohlensaurem Kalium und Schwefel. Wendet man hierbei auf 2 Thle. kohlensaures Kalium 1 Thl. Schwefel an und setzt das Erhitzen bei mässigem Feuer nur so lange fort, bis die Entwickelung von Kohlensäureanhydrid aufgehört hat und die Masse einen gleichmässigen Brei bildet, so besteht dieselbe im Wesentlichen aus Dreifach-Schwefelkalium: K^2S^3, und unterschwefligsaurem Kalium: $K^2S^2O^3$:

$$3K^2CO^3 + 8S = 2K^2S^3 + K^2S^2O^3 + 3CO^2$$

$3K^2CO^3$	$8S$	$2K^2S^3$	$K^2S^2O^3$	$3CO^2$
Kohlensaures Kalium (414)	Schwefel (256)	Dreifach-Schwefelkalium	Unterschwefligsaures Kalium	Kohlensäureanhydrid

Setzt man aber das Erhitzen bis zum ruhigen, dünnen Schmelzen der Masse fort, so enthält das Präparat neben Dreifach-Schwefelkalium hauptsächlich schwefelsaures Kalium, da bei höherer Temperatur das unterschwefligsaure Kalium grösstentheils in schwefelsaures Kalium verwandelt wird:

$$4K^2S^2O^3 = 3K^2SO^4 + K^2S^5$$

$4K^2S^2O^3$	$3K^2SO^4$	K^2S^5
Unterschwefligsaures Kalium	Schwefelsaures Kalium	Fünffach-Schwefelkalium

Das dabei gleichzeitig entstehende Fünffach-Schwefelkalium: K^2S^5, zerlegt sich in Folge der hohen Temperatur, welche bei diesem Processe

obwaltet, zunächst in Vierfach-Schwefelkalium und Schwefel und dieses weiter in Dreifach-Schwefelkalium und Schwefel. Der bei diesen Zersetzungsprocessen abgeschiedene Schwefel verbrennt.

Wendet man zur Darstellung der Schwefelleber gleiche Theile kohlensaures Kalium und Schwefel an, so bildet sich, so lange die Temperatur 600° nicht übersteigt, Fünffach-Schwefelkalium und unterschwefligsaures Kalium:

$$3K^2CO^3 + 12S = 2K^2S^5 + K^2S^2O^3 + 3CO^2$$

$3K^2CO^3$	$12S$	$2K^2S^5$	$K^2S^2O^3$	$3CO^2$
Kohlensaures Kalium (414)	Schwefel (384)	Fünffach Schwefelkalium	Unterschwefligsaures Kalium	Kohlensäureanhydrid

In dem Maasse, wie die Temperatur steigt, namentlich wenn man die Masse bis zum dünnen Schmelzen erhitzt, erleiden diese beiden Verbindungen, wie oben erörtert, eine Zerlegung, so dass schliesslich auch hier im Wesentlichen nur ein Gemisch aus Dreifach-Schwefelkalium und schwefelsaurem Kalium als Endproduct resultirt.

Die Schwefelleber ist in gut verschlossenen Gefässen aufzubewahren, da bei Zutritt der Luft das darin enthaltene Dreifach-Schwefelkalium durch Aufnahme von Wasser, Sauerstoff und Kohlensäureanhydrid eine Zersetzung erleidet, indem Schwefelwasserstoff entweicht und Schwefel, kohlensaures, schwefelsaures und unterschwefligsaures Kalium gebildet werden:

$$3K^2S^3 + CO^2 + H^2O + 7O$$

$3K^2S^3$	CO^2	H^2O	$7O$
Dreifach-Schwefelkalium	Kohlensäureanhydrid	Wasser	Sauerstoff

$$= K^2CO^3 + K^2S^2O^3 + K^2SO^4 + H^2S + 5S$$

K^2CO^3	$K^2S^2O^3$	K^2SO^4	H^2S	$5S$
Kohlensaures Kalium	Unterschwefligsaures Kalium	Schwefelsaures Kalium	Schwefelwasserstoff	Schwefel

Die Schwefelleber nimmt dann in Folge dieser Zersetzung eine blassere, weissliche Färbung an.

a. *Kalium sulfuratum pro balneo.*

Darstellung. In einem geräumigen, gusseisernen, gut bedeckten Tiegel oder Grapen wird ein Gemisch aus 2 Thln. roher, getrockneter Pottasche — empfehlenswerther ist einmal gereinigte Pottasche — und 1 Thl. Schwefel bei gelindem Feuer so lange erhitzt, bis das Schäumen aufgehört hat und die Masse einen gleichförmigen Brei bildet. Dieselbe ist dann noch heiss auf eine eiserne Platte oder in einen eisernen Mörser auszugiessen, nach dem Erkalten in ein grobes Pulver zu zerstossen und sofort in gut verschliessbare, trockne Gefässe zu bringen.

Das so gewonnene Präparat bildet eine trockne, in Folge eines kleinen Gehaltes an Schwefeleisen gelbgrüne Masse, welche in destillirtem Wasser bis auf einen kleinen Rückstand löslich sein muss.

b. *Kalium sulfuratum pro usu interno.*

Darstellung. Zur Darstellung dieses Präparates wird ein inniges Gemisch aus 2 Thln. reinen kohlensauren Kaliums und 1 Thl. gereinigten Schwefels in einem bedeckten Porcellantiegel bis zum ruhigen Schmelzen erhitzt, die Masse alsdann in einen Porcellanmörser ausgegossen und nach dem Erkalten gepulvert.

Diese reine Schwefelleber bildet eine röthlich gelbe, nach Schwefelwasserstoff riechende Masse, welche an der Luft leicht Feuchtigkeit anzieht. In ungefähr zwei Theilen destillirten Wassers muss sich dieselbe vollständig zu einer orangegelben, alkalischen Flüssigkeit lösen. In Alkohol von 90 bis 91 Proc. ist das Präparat nur zum Theil löslich. Mischt man dagegen die im Verhältnisse von 1 : 3 bereitete wässerige Lösung mit einem gleichen Volumen Alkohols von 90 bis 91 Proc., so mache sich keine Trübung bemerkbar: schwefelsaures Kalium. Ein weiterer Alkoholzusatz veranlasst eine Trübung, häufig auch die Bildung zweier Schichten.

Die Schwefelverbindungen des Natriums werden wie die Kaliumverbindungen bereitet und gleichen denselben in ihren Eigenschaften.

Das Einfach-Schwefelnatrium findet Anwendung in der Gerberei.

Auch die Verbindungen des Ammoniums mit dem Schwefel haben mit denen des Kaliums eine grosse Aehnlichkeit.

Einfach-Schwefelammonium: $(NH^4)^2S$.

Diese Verbindung ist in reinem Zustande nicht mit Sicherheit bekannt. In wässeriger Lösung wird dieselbe erhalten, wenn man eine beliebige Menge wässerigen Ammoniaks in zwei gleiche Theile theilt, den einen Theil davon mit Schwefelwasserstoff sättigt und dann den anderen demselben zumischt. Eine solche Lösung bildet eine farblose, alkalische, nach Ammoniak und Schwefelwasserstoff riechende, leicht zersetzbare Flüssigkeit.

Ammoniumsulfhydrat: NH^4SH. Diese Verbindung scheidet sich in farblosen Nadeln oder Blättchen ab, wenn man alkoholische Ammoniaklösung mit Schwefelwasserstoff sättigt:

$$\underset{\text{Ammoniak}}{NH^3} + \underset{\text{Schwefelwasserstoff}}{H^2S} = \underset{\text{Ammoniumsulfhydrat}}{NH^4SH}$$

Die wässerige Lösung des Salzes — Schwefelammoniumlösung oder *Liquor ammonii hydrosulfurati* — wird erhalten durch Sättigung einer wässerigen Ammoniaklösung — *Liquor ammonii caustici* — mit Schwefelwasserstoff. Frisch bereitet ist diese Lösung farblos, bei Berührung mit der Luft färbt sie sich indessen sehr bald gelb, indem Zwei-

fach-Schwefelammonium und unterschwefligsaures Ammonium gebildet werden:

$$4NH^4SH + 5O = (NH^4)^2S^2 + (NH^4)^2S^2O^3 + 2H^2O$$

Ammonium-sulfhydrat	Sauerstoff	Zweifach-Schwefel-ammonium	Unterschwefligsaures Ammonium	Wasser

Durch weitere Aufnahme von Sauerstoff erleidet die Ammoniumhydrosulfidlösung schliesslich eine vollständige Zersetzung, indem Schwefel abgeschieden und schwefelsaures Ammonium gebildet wird:

$$4NH^4SH + 10O = 2(NH^4)^2SO^4 + 2S + 2H^2O$$

Ammmonium-sulfhydrat	Sauerstoff	Schwefelsaures Ammonium	Schwefel	Wasser

Die wässerige Auflösung des Ammoniumsulfhydrats findet eine ausgedehnte Anwendung in der analytischen Chemie, sowohl um einzelne Schwefelmetalle, welche damit lösliche Doppelverbindungen eingehen, wie z. B. die Sulfide des Arsens, Antimons und Zinns, von anderen darin nicht löslichen zu trennen, als auch um Metalle, welche durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt werden, als Schwefelmetalle abzuscheiden.

Die Einfach-Schwefelalkalien und die Alkalisulfhydrate entwickeln auf Zusatz von Säuren Schwefelwasserstoff, ohne dabei Schwefel abzuscheiden, wogegen die Polysulfide durch Säuren unter Abscheidung von Schwefel und Entwickelung von Schwefelwasserstoff zerlegt werden (siehe S. 130).

Gruppe der alkalischen Erdmetalle.

Die Gruppe der alkalischen Erdmetalle wird durch drei zweiwerthige Elemente, das Calcium: Ca, das Baryum: Ba und das Strontium: Sr gebildet. Man bezeichnet diese Elemente als alkalische Erdmetalle, weil ihre Sauerstoffverbindungen einestheils mit denen der Alkalimetalle, anderentheils aber auch mit denen anderer Metalle, welche man früher als Erden bezeichnete, eine gewisse Uebereinstimmung zeigen.

Die Metalle selbst besitzen einen starken Glanz und eine weisse oder goldgelbe Farbe. Bei gewöhnlicher Temperatur sind sie hart und ductil. Sie schmelzen erst bei Rothgluth. An trockner Luft sind die alkalischen Erdmetalle ziemlich unveränderlich, an feuchter Luft bekleiden sie sich jedoch schnell mit einer Schicht von Hydroxyd. Sie sind specifisch schwerer als Wasser und zersetzen dasselbe schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Entwickelung von Wasserstoff und Bildung von Hydroxyden. An der Luft erhitzt verbrennen die Metalle mit glänzendem Lichte zu Metalloxyden: alkalischen Erden. Letztere sind von weisser Farbe und besitzen eine erdige Beschaffenheit. Bei den gewöhnlichen Hitzegraden sind sie feuerbeständig.

Die Oxyde dieser drei alkalischen Erdmetalle sind stark basischer Natur und vereinigen sich mit Wasser direct zu Hydroxyden: kaustischen alkalischen Erden. Dieselben sind in Wasser löslich, wenn auch ungleich schwieriger als die entsprechenden Verbindungen der Alkalimetalle, besitzen alkalische Reaction und einen ätzenden laugenhaften Geschmack. An der Luft ziehen die Oxyde und Hydroxyde der alkalischen Erdmetalle Kohlensäureanhydrid an und verwandeln sich in Folge dessen in kohlensaure Salze.

In ihren Verbindungen treten die alkalischen Erdmetalle zweiwerthig auf. Die Salze derselben sind weiss oder farblos, wenn die betreffende Säure ungefärbt ist. Die Haloidverbindungen, mit Ausnahme der Fluorverbindungen, ebenso die salpetersauren und essigsauren Salze sind in Wasser leicht löslich, dagegen lösen sich die kohlensauren, phosphorsauren und schwefelsauren Salze in Wasser wenig oder gar nicht auf. Letztere Verbindungen können daher durch Fällung mit den betreffenden Alkalisalzen aus den Salzlösungen abgeschieden werden. Durch Schwefelwasserstoff werden die Auflösungen der alkalischen Erden nicht gefällt; durch Schwefelammonium nur dann, wenn eine Säure vorhanden ist, die mit den alkalischen Erden unlösliche Salze bildet: Phosphorsäure, Oxalsäure. Kohlensaures Ammonium scheidet die alkalischen Erdmetalle aus ihren löslichen Salzen in Gestalt von kohlensaurem Salz ab.

Calcium, Ca.

Atomgewicht 40, zweiwerthig.

Geschichtliches. Das metallische Calcium ist zuerst im Jahre 1808 von Davy durch Elektrolyse aus dem Calciumoxyde abgeschieden worden. In reinem Zustande wurde es in grösserer Menge von Bunsen und Mathiesen durch Elektrolyse des geschmolzenen Chlorcalciums erhalten.

Vorkommen. Das Calcium gehört zu den in der Natur am meisten verbreiteten Elementen. Es findet sich jedoch nirgends im metallischen Zustande, sondern stets nur in salzartigen Verbindungen. So kommt dasselbe vor in Verbindung mit Fluor als Fluorcalcium: CaF^2, — Flussspath —; mit Chlor als Chlorcalcium: $CaCl^2$, im Meer- und Mineralwasser; als Doppelverbindung von Chlorcalcium mit Chlormagnesium im Tachhydrit: $CaCl^2 + 2 MgCl^2 + 12 H^2O$. Die verbreitetste Verbindung des Calciums ist das kohlensaure Calcium: $CaCO^3$ (s. dort). In grösserer Menge findet sich das Calcium ferner als schwefelsaures Calcium: $CaSO^4$, und führt dann im wasserfreien Zustande den Namen Anhydrid, im wasserhaltigen: $CaSO^4 + 2 H^2O$, den Namen Gyps. Auch als phosphorsaures Calcium: $Ca^3(PO^4)^2$, — Phosphorit — und als kieselsaures Calcium, einem Bestandtheile vieler Silicate, kommt das Calcium in beträchtlicher Menge in der Natur vor.

Darstellung. Das metallische Calcium kann durch Zerlegung von geschmolzenem Chlorcalcium mittelst des elektrischen Stromes, sowie durch Einwirkung von Natrium auf Jodcalcium, oder durch starkes Erhitzen eines Gemenges von Chlorcalcium, Zink und Natrium bereitet werden.

Eigenschaften. Das Calcium ist ein gelbes, stark glänzendes, dehnbares Metall vom specif. Gew. 1,55 bis 1,6. An trockner Luft ist es ziemlich beständig, an feuchter bedeckt es sich mit einer Schicht von Calciumhydroxyd. Wasser wird durch Calcium schon bei gewöhnlicher Temperatur zerlegt, ohne dass sich jedoch der Wasserstoff dabei entzündet. Das Metall schmilzt bei Rothgluthhitze und verbrennt bei Luftzutritt mit intensiv gelbem Lichte.

Die Verbindungen des Calciums zeigen das in Vorstehendem für die Verbindungen der alkalischen Erdmetalle erörterte Verhalten. Sie werden weiter erkannt durch folgende Reactionen.

Erkennung. Die sehr verdünnte Lösung der Calciumsalze wird durch verdünnte Schwefelsäure oder schwefelsaure Salze nicht gefällt: Unterschied von den Baryum- und Strontiumsalzen —; in concentrirten Lösungen entsteht jedoch ein weisser Niederschlag von schwefelsaurem Calcium: $CaSO^4 + 2H^2O$, welcher sich in viel Wasser, leichter noch in Säuren wieder auflöst. Schwefelsaure Calciumlösung: Gypswasser — veranlasst in den Lösungen der Calciumsalze keine Fällung. Oxalsäure oder oxalsaure Salze fällen die Calciumverbindungen in neutraler oder essigsaurer Lösung vollständig in Gestalt von oxalsaurem Calcium: $CaC^2O^4 + H^2O$, welches in Wasser, Essigsäure und Oxalsäure unlöslich, löslich aber in Salzsäure und Salpetersäure ist. Die Gegenwart von freiem Ammoniak beschleunigt die Fällung. Die in Wasser unlöslichen Calciumverbindungen sind zuvor in Salzsäure zu lösen, die Lösung mit Ammoniakflüssigkeit alkalisch zu machen und dann mit Oxalsäurelösung oder der Lösung eines oxalsauren Alkalis zu versetzen. Sollte sich das betreffende Calciumsalz in Salzsäure nur schwierig und unvollständig lösen, oder sollte in der salzsauren Lösung durch Ammoniak eine Fällung verursacht werden — phosphorsaures-, oxalsaures Calcium —, so kocht man dasselbe einige Zeit mit concentrirter kohlensaurer Natriumlösung oder schmilzt dasselbe mit der 3- bis 4fachen Menge wasserfreien kohlensauren Natriums, wäscht den Rückstand gut aus — in letzterem Falle, nachdem man die Schmelze mit heissem Wasser aufgeweicht hat — und löst denselben in Salzsäure auf. Die auf diese Weise erhaltene salzsaure Lösung ist dann, wie oben erörtert, zu prüfen.

Behufs Nachweisung des Calciums neben Baryum- und Strontiumverbindungen fällt man die beiden letzteren Basen zunächst durch verdünnte Schwefelsäure vollständig aus, erhitzt die Mischung zum Kochen, filtrirt den Niederschlag ab und setzt zu dem Filtrate oxalsaures Kalium und so viel Ammoniak, dass die umgeschüttelte Flüssigkeit danach riecht. Ein dadurch erzeugter Niederschlag zeigt die Gegenwart der Kalkerde an.

Die in Alkohol löslichen Calciumsalze: Chlorcalcium, salpetersaures Calcium — ertheilen der Alkoholflamme eine gelbrothe Farbe. Ebenso färben auch die leichter zersetzbaren Calciumverbindungen, besonders das Chlorcalcium, die farblose Flamme gelbroth, wenn sie am Platindrahte in dieselbe eingeführt werden. Das Spectrum der Calciumflamme (siehe Spectraltafel) enthält charakteristische grüne und orangegelbe Linien.

Quantitative Bestimmung. Die quantitative Bestimmung des Calciums geschieht entweder als schwefelsaures Calcium oder als Calciumoxyd.

a. Um das Calcium als schwefelsaures Calcium zu bestimmen, versetzt man die betreffende Lösung mit einer zur Fällung genügenden Menge verdünnter Schwefelsäure und alsdann mit dem doppelten Volum absoluten Alkohols. Nach 12 stündigem Stehen wird der Niederschlag abfiltrirt und mit einem Gemisch aus 2 Thln. Alkohol und 1 Thl. Wasser ausgewaschen. Nach dem Trocknen des Niederschlages schüttet man denselben auf ein Stück Glanzpapier, verbrennt das Filter in der Platinspirale, befeuchtet dann die in einen gewogenen Tiegel geschüttete Asche mit etwas verdünnter Schwefelsäure (um etwa gebildetes Schwefelcalcium in schwefelsaures Calcium zurückzuführen), verjagt die Schwefelsäure durch vorsichtiges Erhitzen, schüttet dann den Niederschlag in den Tiegel und erhitzt schliesslich bis zum schwachen Glühen. Die Berechnung geschieht nach dem Ansatze:

$$\underset{(136)}{Ca\,S\,O^4} : \underset{(40)}{Ca} = \text{gefundene Menge } Ca\,S\,O^4 : x.$$

b. Die gewöhnlichste Methode der Bestimmung des Calciums ist die der Abscheidung desselben als oxalsaures Calcium und des Ueberführens letzterer Verbindung durch starkes Glühen in Calciumoxyd. Zu diesem Behufe wird die betreffende Kalksalzlösung mit Ammoniak alkalisch gemacht, mit einer genügenden Menge oxalsaurer Ammoniumlösung versetzt und die Mischung an einen warmen Ort behufs vollständigen Absetzens gestellt. Es werden hierzu meistens einige Stunden erforderlich sein. Der Niederschlag ist alsdann abzufiltriren, auszuwaschen, zu trocknen und zu glühen. Letztere Operation geschieht in der Weise, dass man den Niederschlag und die Filterasche zunächst im Platintiegel schwach glüht, schliesslich aber dieselben im Gebläse oder im Hempel'schen Glühofen (s. S. 361) zum anfangenden Weissglühen erhitzt. Der in dem gut bedeckten Tiegel zu wägende Rückstand besteht dann aus Calciumoxyd: $Ca\,O$. In Ermangelung eines Gebläses oder Glühofens erhitzt man das oxalsaure Calcium nur auf der Gas- oder Weingeistflamme zur dunkeln Rothgluth, befeuchtet den Rückstand mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Ammonium, verdampft dieselbe im Wasserbade und erhitzt schliesslich den Tiegel mässig auf der directen Flamme, jedoch nicht bis zum Glühen. Der Rückstand besteht dann aus kohlensaurem Calcium: $Ca\,C\,O^3$.

Die Berechnung geschieht nach den Ansätzen:

$$\underset{(56)}{Ca\,O} : \underset{(40)}{Ca} = \text{gefundene Menge } Ca\,O : x$$

oder in letzterem Falle:

$$\underset{(100)}{Ca\,C\,O^3} : \underset{(40)}{Ca} = \text{gefundene Menge } Ca\,C\,O^3 : x.$$

Die Bestimmungsmethode b giebt genauere Resultate als a, weil durch verdünnte Schwefelsäure, selbst bei Gegenwart von Alkohol, nicht alles Calcium als schwefelsaures Calcium abgeschieden wird, sondern ein kleiner Theil davon in Lösung verbleibt.

Baryum, Ba.

Atomgewicht 137, zweiwerthig.

Geschichtliches. Scheele (1774) und kurz darauf Gahn erkannten, dass in dem Schwerspathe eine besondere Erde enthalten sei. Dieselbe wurde anfänglich Schwererde, *Terra ponderosa*, später Baryt von *βαρὺς*: schwer, genannt. Das Metall selbst ist zuerst von Bunsen und Mathiesen auf elektrolytischem Wege aus Chlorbaryum dargestellt worden.

Vorkommen. Das Baryum findet sich in der Natur hauptsächlich in zwei Verbindungen, dem schwefelsauren Baryum: $BaSO^4$, — Schwerspath — und dem kohlensauren Baryum: $BaCO^3$, — Witherit.

Eigenschaften. Das durch Zersetzung des geschmolzenen Chlorbaryums mittelst des elektrischen Stromes dargestellte Baryum bildet ein gelbes, bei Rothgluth schmelzendes, nicht destillirbares Metall, welches sich an der Luft schnell oxydirt.

Die Salze des Baryums zeichnen sich im Allgemeinen durch ein hohes specifisches Gewicht aus. Sie sind weiss oder farblos, wenn die betreffende Säure ungefärbt ist. Dieselben lösen sich theilweise in Wasser, theilweise erst auf Zusatz von Salz- oder Salpetersäure. In Wasser und in verdünnten Säuren unlöslich ist nur das schwefelsaure Baryum.

Erkennung. Die in Wasser oder in Säuren löslichen Baryumsalze werden erkannt durch die Fällbarkeit derselben mittelst löslicher schwefelsaurer Salze oder mittelst verdünnter Schwefelsäure. Selbst bei starker Verdünnung tritt hierdurch sofort eine weisse Trübung von gebildetem schwefelsaurem Baryum: $BaSO^4$, ein, welches sich allmälig als ein schweres Pulver zu Boden setzt. Auch schwefelsaure Strontiumlösung verursacht eine Fällung von schwefelsaurem Baryum: Unterschied von den Strontiumverbindungen. Der hierbei entstehende Niederschlag von schwefelsaurem Baryum ist in allen verdünnten Säuren und Alkalien unlöslich. Durch kohlensaures Natrium wird er in der Kälte nicht verändert, durch anhaltendes Kochen oder durch Schmelzen damit wird er in kohlensaures Baryum übergeführt.

Kieselfluorwasserstoffsäure fällt aus den Lösungen der Baryumsalze krystallinisches Kieselfluorbaryum: $BaSiF^6$, welches in Wasser und in verdünnten Säuren schwer löslich ist. In verdünnten Lösungen erfolgt die Abscheidung erst nach längerer Zeit; ein Zusatz von Alkohol beschleunigt dieselbe. Strontium- und Calciumsalze werden durch Kieselfluorwasserstoffsäure nicht gefällt.

Dichromsaures Kalium fällt aus den Lösungen der Baryumsalze gelbes chromsaures Baryum: $BaCrO^4$, welches in Wasser und Essigsäure

unlöslich, löslich in Salzsäure und Salpetersäure ist. Strontium- und Calciumsalze werden in essigsaurer Lösung [1]) durch dichromsaures Kalium nicht gefällt.

Lösliche oxalsaure Salze fällen aus den nicht zu verdünnten Lösungen der Baryumsalze weisses oxalsaures Baryum: $BaC^2O^4 + H^2O$, welches in Wasser und Essigsäure theilweise, vollständig in Salz- und Salpetersäure löslich ist.

Die in Säuren unlöslichen Baryumsalze sind zuvor durch anhaltendes, wiederholtes Kochen mit concentrirter kohlensaurer Natriumlösung oder besser durch Schmelzen mit der 3- bis 4fachen Menge von wasserfreiem kohlensaurem Natrium in kohlensaures Salz überzuführen, dieses ist dann zunächst gut auszuwaschen und der Rückstand schliesslich zur weiteren Prüfung in Salzsäure zu lösen.

Die Baryumsalze färben die nicht leuchtende Flamme gelblich grün; das Spectrum derselben ist durch mehrere grüne, eine orange und eine gelbe Linie ausgezeichnet (s. Spectraltafel).

Quantitative Bestimmung. Die quantitative Bestimmung des Baryums geschieht in Gestalt von schwefelsaurem Baryum: $BaSO^4$. Zu diesem Behufe versetzt man die betreffende verdünnte Baryumsalzlösung zunächst mit Salzsäure bis zur stark sauren Reaction, erhitzt sie zum Kochen und fügt solange verdünnte Schwefelsäure zu, als dadurch noch eine weitere Trübung veranlasst wird. Nach dem vollständigen Absetzen wird der Niederschlag abfiltrirt, anhaltend mit heissem Wasser ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen. Die Berechnung geschieht nach dem Ansatze:

$$\underset{(233)}{BaSO^4} : \underset{(137)}{Ba} = \text{gefundene Menge } BaSO^4 : x$$

Strontium, Sr.

Atomgewicht 87,5, zweiwerthig.

Geschichtliches. Das Strontium hat seinen Namen erhalten von dem Strontianit: kohlensaurem Strontium —, einem bei Strontian in Schottland vorkommenden Minerale. In demselben wurde von Crawford 1790 und später von Hope und Klaproth 1793 eine neue eigenthümliche Erde erkannt. Das Metall selbst ist zuerst von Bunsen und Mathiesen durch Elektrolyse des Chlorstrontiums isolirt worden.

Vorkommen. Das Strontium findet sich in der Natur in Verbindungen, welche denen des Baryums entsprechen, nämlich als schwefelsaures Strontium: $SrSO^4$ — Cölestin — und als kohlensaures Strontium: $SrCO^3$ — Strontianit.

---

[1]) Zu diesem Behufe macht man die Flüssigkeit zunächst mit Ammoniak alkalisch und dann durch Essigsäure sauer.

Eigenschaften. Das durch Elektrolyse aus dem Chlorstrontium abgeschiedene Strontium ist ein gelbes, dehnbares Metall vom specif. Gew. 2,5. Die Salze des Strontiums haben mit denen des Baryums grosse Aehnlichkeit. Sie unterscheiden sich davon durch folgendes Verhalten.

Erkennung. Kieselfluorwasserstoffsäure und dichromsaures Kalium fällen Strontiumsalze nicht. Schwefelsäure und lösliche schwefelsaure Salze (auch Gypswasser, zum Unterschiede von den Calciumsalzen) scheiden aus den verdünnten Lösungen der Strontiumsalze das Strontium erst allmälig als schwefelsaures Strontium: $SrSO^4$, ab, da letzteres in Wasser und verdünnten Säuren nicht so unlöslich ist, wie das schwefelsaure Baryum. Das schwefelsaure Strontium wird durch kohlensaure Alkalien bei längerer Berührung schon in der Kälte in kohlensaures Strontium verwandelt.

Die Strontiumsalze färben die Flamme carminroth; durch Kobaltglas betrachtet erscheint dieselbe purpurroth. Das Spectrum der Strontiumflamme zeigt neben rothen und orangefarbenen Linien eine charakteristische blaue Linie (s. Spectraltafel).

Neben Baryum kann das Strontium entweder durch das Spectroskop erkannt werden oder indem man die kohlensauren Salze in Salzsäure löst, die Lösung zur Trockne verdampft und den Rückstand mit absolutem Alkohol digerirt, welcher nur das Chlorstrontium, nicht dagegen das Chlorbaryum, aufnimmt. Die alkoholische Lösung angezündet, zeigt dann die charakteristische Rothfärbung. Von Baryum und Calcium lässt sich das Strontium trennen, indem man die schwefelsauren Salze derselben mit einer nicht zu verdünnten Lösung von kohlensaurem Ammonium, unter zeitweiligem Umrühren, 6 bis 12 Stunden lang kalt stehen lässt. Man erhält auf diese Weise kohlensaures Strontium und kohlensaures Calcium, während das schwefelsaure Baryum nicht verändert wird. Nach dem sorgfältigen Auswaschen behandelt man das Gemenge mit Salpetersäure, dampft die Lösung zur Trockne ein und trennt das zurückbleibende salpetersaure Strontium und Calcium durch Schütteln mit einem Gemische aus gleichen Theilen absoluten Alkohols und Aethers. Hierin löst sich in der Kälte nur das salpetersaure Calcium, nicht dagegen das salpetersaure Strontium.

Quantitative Bestimmung. Die quantitative Bestimmung des Strontiums geschieht in Gestalt des schwefelsauren Strontiums: $SrSO^4$. Zu diesem Behufe wird die freie Salzsäure enthaltende Strontiumlösung zunächst mit einem halben Volum Alkohol und dann mit einer zur Fällung genügenden Menge verdünnter Schwefelsäure versetzt. Das schwefelsaure Strontium wird nach dem vollständigen Absetzen abfiltrirt, mit alkoholhaltigem Wasser ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen. Die Berechnung geschieht nach dem Ansatze:

$$\underset{(183,5)}{SrSO^4} : \underset{(87,5)}{Sr} = \text{gefundene Menge } SrSO^4 : x$$

Verbindungen der alkalischen Erdmetalle.

Chlorverbindungen.

$CaCl^2 + 6H^2O$	$BaCl^2 + 2H^2O$	$SrCl^2 + 6H^2O$
Chlorcalcium	Chlorbaryum	Chlorstrontium

Chlorcalcium: $CaCl^2$.

(Ca: 36,03; Cl: 63,97.)

Syn.: *Calcium chloratum, calcaria muriatica.*

Vorkommen. Das Chlorcalcium findet sich in kleiner Menge im Meerwasser, sowie in manchen Mineralwässern vor. In Verbindung mit Chlormagnesium kommt das Chlorcalcium in Stassfurt als Tachhydrit: $CaCl^2 + MgCl^2 + 12H^2O$, vor.

Geschichtliches. Der Rückstand von der Destillation des Salmiaks mit Aetzkalk wurde bereits im 14. Jahrhundert von Isaac Hollandus als *Sal ammoniacum fixum* bezeichnet. Das *Oleum calcis* des 17. Jahrhunderts bestand nur aus zerflossenem Chlorcalcium. Näher untersucht wurde dasselbe von Bergmann im 18. Jahrhundert.

Das Chlorcalcium wird im Grossen als Nebenproduct bei mehreren chemischen Processen gewonnen, so z. B. als Rückstand bei der Darstellung von Ammoniak aus Chlorammonium (siehe S. 213), bei der Darstellung des chlorsauren Kaliums (siehe S. 418), sowie bei der Erzeugung von Kohlensäureanhydrid aus kohlensaurem Calcium und Salzsäure (siehe S. 342).

Darstellung. Dampft man die auf die eine oder die andere Weise erhaltene rohe Chlorcalciumlauge in einem eisernen Kessel zur Trockne ein und erhitzt den Rückstand bis zum Schmelzen, so erhält man eine feste, krystallinische, mehr oder minder grau gefärbte, hygroskopische Masse, welche wegen ihrer grossen Verwandtschaft zum Wasser bei vielen chemischen Operationen zum Entwässern und Trocknen Verwendung findet: rohes, geschmolzenes Chlorcalcium, *Calcium chloratum fusum crudum.*

Zur Darstellung von reinem Chlorcalcium löst man entweder reinen Marmor in reiner Salzsäure auf oder man reinigt die rohe Chlorcalciumlösung. In ersterem Falle übergiesst man in einer Porcellanschale 100 Thle. zerkleinerten, weissen, cararischen Marmor — kohlensaures Calcium — mit 280 Thln. reiner officineller Salzsäure, erwärmt, nachdem die Entwickelung von Kohlensäureanhydrid aufgehört hat, im Wasserbade und filtrirt die neutrale Lösung von dem Ungelösten ab:

$CaCO^3$	+	$2HCl$	=	$CaCl^2$	+	CO^2	+	H^2O
Kohlensaures Calcium		Chlorwasserstoff		Chlor-calcium		Kohlensäure-anhydrid		Wasser
(100)		(73 = 292 v. 25 Proc.)		(111)				

Um das käufliche rohe Chlorcalcium oder das aus unreinem kohlensaurem Calcium (Kreide) mittelst Salzsäure bereitete Salz zu reinigen, versetzt man die schwach salzsaure Lösung mit so viel Chlorwasser, bis dieselbe danach riecht, lässt dieselbe damit einige Zeit stehen und fügt dann Kalkmilch bis zur alkalischen Reaction zu. An Stelle von Chlorwasser kann man auch zu der schwach salzsauren Lösung etwas Chlorkalk zufügen. Durch das Chlor wird das vorhandene Eisen und Mangan oxydirt, welche alsdann nebst dem vorhandenen Magnesiumsalze durch die überschüssige Kalkmilch als Oxydhydrate gefällt werden. Nachdem die Mischung mit der Kalkmilch einige Zeit gelinde erwärmt worden, filtrirt man dieselbe und neutralisirt das Filtrat mit Salzsäure.

Dampft man die auf die eine oder die andere Art gewonnene Lösung von reinem Chlorcalcium bis zur Salzhaut ein, so scheiden sich beim Abkühlen grosse, wasserhelle, säulenförmige Krystalle ab, welche 6 Mol. Krystallwasser enthalten: $CaCl^2 + 6H^2O$, reines, krystallisirtes Chlorcalcium, *Calcium chloratum purum crystallisatum.*

Lässt man diese Krystalle längere Zeit über Schwefelsäure im Exsiccator stehen, so verlieren sie 4 Mol. Wasser und verwandeln sich in eine weisse, sehr hygroskopische Masse von der Zusammensetzung: $CaCl^2 + 2H^2O$. Dieses Salz ist der Hauptbestandtheil des Präparates, welches als *Calcium chloratum siccum* sich im Gebrauche befindet. Letzteres Präparat wird erhalten, wenn man die reine Chlorcalciumlösung unter stetem Umrühren so weit eindampft, bis sie sich in ein krümliches Pulver verwandelt. Man lässt dasselbe dann erkalten und bringt die Masse nach dem Zerreiben schnell in gut verschliessbare Gefässe. Das Eindampfen ist in einer Porcellan- oder Silberschale vorzunehmen. Ein derartig dargestelltes Präparat bildet ein weisses, sehr hygroskopisches Pulver, welches noch 20 bis 25 Proc. Wasser enthält.

Setzt man das Erhitzen des theilweise entwässerten Chlorcalciums: $CaCl^2 + 2H^2O$, weiter fort, so entweichen unter Schäumen auch noch die letzten 2 Mol. Wasser, welche in dem *Calcium chloratum siccum* vorhanden sind, und es bleibt wasserfreies, bei Rothgluth schmelzendes Chlorcalcium zurück. Ist das Chlorcalcium schliesslich bis zum ruhigen Schmelzen erhitzt, so wird es auf trockne Platten ausgegossen, nach dem Erkalten in Stücke zerschlagen und in gut verschliessbare Gefässe gethan. Das derartig dargestellte Chlorcalcium: *Calcium chloratum purum fusum* — bildet weisse, durchscheinende, krystallinische Massen, welche sich meistens mit schwach alkalischer Reaction zu einer etwas trüben Flüssigkeit in Wasser lösen, da bei dem Schmelzen eine kleine Menge von dem Chlorcalcium in Calciumoxyd verwandelt wird, welches die Bildung von basischem, in Wasser unlöslichem Chlorcalcium veranlasst.

Eigenschaften. Das krystallisirte Chlorcalcium bildet grosse, hexagonale, oft gestreifte Säulen von der Formel $CaCl^2 + 6H^2O$. Die Krystalle sind an der Luft sehr zerfliesslich. Beim Auflösen derselben in Wasser, noch mehr beim Vermischen derselben mit Schnee oder Eis, macht sich eine starke Temperaturerniedrigung bemerkbar — bis zu -45^0. Erwärmt man die Krystalle, so schmelzen sie zunächst bei 29^0 in ihrem Krystallwasser, steigt dann die Temperatur bis auf 200^0, so

verlieren dieselben, indem sie sich in eine weisse, poröse Masse verwandeln: $CaCl^2 + 2H^2O$, 4 Mol. Krystallwasser. Dasselbe geschieht im Vacuum über Schwefelsäure. Ueber 200° erhitzt, verliert das Chlorcalcium noch 2 Mol. Wasser und schmilzt schliesslich bei Rothgluthhitze. Das specifische Gewicht des krystallisirten Chlorcalciums beträgt 1,612, das des geschmolzenen, wasserfreien Salzes 2,205.

Wegen der grossen Begierde, mit der das Chlorcalcium Wasser anzieht, findet sowohl das geschmolzene rohe, als auch das geschmolzene reine Salz eine häufige Anwendung zum Trocknen und Entwässern.

Das geschmolzene Chlorcalcium löst sich in Wasser unter beträchtlicher Erwärmung.

100 Thle. Wasser von 15° lösen 66 Thle. $CaCl^2$, von 99° 154 Thle. $CaCl^2$ zu einer Flüssigkeit von bitterem scharf salzigem Geschmacke.

Auch in Alkohol ist das Chlorcalcium löslich, und geht es sogar mit Alkohol eine krystallisirbare Verbindung ein, welche weit über 100° noch nicht zerlegt wird, durch Wasser aber zerfällt. In Aether ist das Chlorcalcium unlöslich.

Prüfung. Das reine Chlorcalcium sei trocken und ungefärbt. In der doppelten Menge Wassers löse es sich zu einer klaren, neutralen (*Calcium chloratum crystallisatum* und *siccum*) oder doch nur sehr wenig trüben und schwach alkalisch reagirenden Flüssigkeit auf (*Calium chloratum fusum*). Die klare wässerige Chlorcalciumlösung werde weder durch Vermischen mit dem doppelten Volum Alkohols getrübt: andere Salze —, noch durch Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser oder von Schwefelammonium verändert: Metalle. Ebensowenig veranlasse ein Zusatz von Ammoniakflüssigkeit eine Trübung: Magnesium-, Aluminiumverbindungen. Löst sich der durch Ammoniakflüssigkeit entstandene Niederschlag auf Zusatz von Chlorammoniumlösung vollständig wieder auf, so bestand er aus Magnesiumhydroxyd; löst er sich darin nicht, wohl aber in Natronlauge, so rührt derselbe von einem Gehalte an Aluminiumsalz her.

Specifisches Gewicht der wässerigen Chlorcalciumlösung bei 15°, nach Gerlach:

Proc. $CaCl^2$:	1	5	10	15	20	25	30	35	40
Specif. Gew.:	1,0085	1,0426	1,0869	1,1336	1,182	1,2336	1,2879	1,3443	1,4033

Chlorbaryum: $BaCl^2 + 2H^2O$.

(Ba: 56,15, Cl: 29,09, H^2O: 14,76.)

Syn.: *Baryum chloratum, baryta muriatica, terra ponderosa salita.*

Geschichtliches. Das Chlorbaryum ist 1775 durch Scheele entdeckt. Bergmann erkannte es als Reagenz auf Schwefelsäure. Arzneilich wurde es von Crawford 1787 angewendet.

Darstellung. Das Chlorbaryum kann ähnlich, wie das Chlorcalcium, durch Auflösen des natürlich vorkommenden kohlensauren Baryums — Witherit — in Salzsäure und Eindampfen der filtrirten Lösung zur Krystallisation erhalten werden. An Stelle des Witherits bedient man sich zur Chlorbaryumgewinnung häufig auch des Schwefelbaryums, welches sich leicht durch Glühen eines innigen Gemisches von fein gepulvertem schwefelsaurem Baryum — Schwerspath —, Kohle und etwas Mehl oder Oel erhalten lässt:

$BaSO^4$	+	$4C$	=	BaS	+	$4CO$
Schwefelsaures Baryum		Kohle		Schwefelbaryum		Kohlenoxyd

BaS	+	$2HCl$	=	$BaCl^2$	+	H^2S
Schwefelbaryum		Chlorwasserstoff		Chlorbaryum		Schwefelwasserstoff

Auch die Manganchlorür: $MnCl^2$, enthaltenden Rückstände der Chlordarstellung aus Braunstein und Salzsäure (s. S. 160) werden zur Gewinnung von Chlorbaryum verwendet, indem man diese Lösungen mit fein gepulvertem Schwerspath und Kohle eindampft und die trockne Masse in Flammenöfen glüht:

$BaSO^4$	+	$MnCl^2$	+	$4C$	=	$BaCl^2$	+	MnS	+	$4CO$
Schwefelsaures Baryum		Manganchlorür		Kohle		Chlorbaryum		Schwefelmangan		Kohlenoxyd

Eigenschaften. Das Chlorbaryum bildet farblose, glänzende, luftbeständige, rhombische Tafeln oder Schuppen von unangenehm bittersalzigem Geschmacke. Dasselbe ist wie alle in Wasser und verdünnten Säuren löslichen Baryumsalze giftig. Das specifische Gewicht der Krystalle beträgt bei 15° 3,05. Bei 120° verliert das krystallisirte Chlorbaryum sein Krystallwasser, bei Rothgluthhitze schmilzt das wasserfreie Salz. Wird das Chlorbaryum bei Luftzutritt geschmolzen, so reagirt es nach dem Erkalten alkalisch. Im Wasserdampfe geglüht, entwickelt es schon vor dem Schmelzen Chlorwasserstoff. Entwässertes Chlorbaryum nimmt bei der Aufbewahrung an der Luft allmälig wieder 2 Molecüle Wasser auf.

In kaltem Wasser ist das Chlorbaryum in etwas weniger als $2^1/_2$ Thln., in kochendem in etwas weniger als $1^1/_2$ Thln. löslich. 100 Thle. Wasser von 15° lösen 43 Thle., 100 Thle. Wasser von 105°, dem Siedepunkte der gesättigten Lösung, 78 Thle. des krystallisirten Salzes auf. In concentrirter Salzsäure und in absolutem Alkohol ist das Salz unlöslich.

Prüfung. Die Reinheit des Chlorbaryums charakterisirt sich ausser durch vorstehende Eigenschaften noch durch folgendes Verhalten:

Dasselbe sei in Wasser zu einer klaren, neutral reagirenden Flüssigkeit löslich, welche weder durch Schwefelwasserstoff, noch durch Schwefelammonium verändert wird: Metalle.

Chlorcalcium, Chlorstrontium. Einige Gramme des fein zerriebenen Salzes werden in der Kälte mit der mehrfachen Menge absoluten Alkohols geschüttelt, und das Filtrat verdunstet. Es hinterbleibe kein zerfliessliches Salz: Chlorcalcium —, noch zeige der Alkohol beim Abbrennen eine Rothfärbung: Chlorstrontium. Der nach dem Verdunsten des alkoholischen Auszuges even-

tuell hinterbleibende Rückstand kann nach dem Auflösen desselben in Wasser noch direct auf Strontium durch Gypswasser und einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure geprüft werden. Eine meist erst nach längerer Zeit eintretende weisse Trübung würde die Anwesenheit des Strontiums darthun. Nachdem alles Strontium als schwefelsaures Salz vollkommen ausgefällt ist, wozu ein längeres Stehenlassen mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure erforderlich ist, kann die filtrirte Flüssigkeit auch noch direct mittelst oxalsaurem Ammonium, nachdem sie zuvor mit Ammoniak alkalisch gemacht worden war, auf Kalk geprüft werden.

Alkalien. Die mit verdünnter Schwefelsäure vollständig von Baryum befreite Lösung hinterlasse beim Verdunsten keinen festen Rückstand.

Chlorstrontium: $SrCl^2 + 6H^2O$. Das Chlorstrontium wird entsprechend dem Chlorbaryum dargestellt. Das Salz krystallisirt in nadelförmigen Krystallen des hexagonalen Systems, welche leicht in Wasser und Alkohol löslich sind. Die Krystalle zerfliessen an feuchter Luft.

Die Verbindungen der Metalle der alkalischen Erden mit Brom: $CaBr^2$, Bromcalcium; $BaBr^2 + 2H^2O$, Brombaryum; $SrBr^2 + 6H^2O$, Bromstrontium, und mit Jod: CaJ^2, Jodcalcium; $BaJ^2 + 2H^2O$, Jodbaryum; $SrJ^2 + 7H^2O$, Jodstrontium, werden durch Neutralisation der betreffenden kohlensauren Salze mit Brom- resp. Jodwasserstoffsäure bereitet.

Fluorcalcium: CaF^2. Das Fluorcalcium findet sich in der Natur als Flussspath in derben Massen oder krystallisirt in Formen des regulären Systems (Würfel, Octaëder). In kleiner Menge findet sich dasselbe ferner in der Asche der Pflanzen, in den Knochen und in dem Schmelze der Zähne. Gelöst kommt das Fluorcalcium vor in einigen Mineralwässern (Karlsbad), im Meerwasser und im thierischen Körper.

Der natürlich vorkommende Flussspath ist durch Beimengungen meist gefärbt (gelb, grün, blau, roth). In Wasser ist das Salz nahezu unlöslich. Nach dem gelinden Erwärmen phosphorescirt das natürliche Salz; stärker erhitzt, schmilzt es. Der Flussspath dient als Flussmittel bei hüttenmännischer Verarbeitung von Erzen, sowie als Ausgangsmaterial für die Darstellung der Fluorverbindungen.

Sauerstoff- und Sauerstoff-Wasserstoffverbindungen.

Die alkalischen Erdmetalle verbinden sich mit dem Sauerstoff in zwei verschiedenen Verhältnissen:

$$\overset{II}{M}O : \text{Oxyde},$$
$$\overset{II}{M}O^2 : \text{Superoxyde}.$$

Von diesen Sauerstoffverbindungen liefern die Oxyde beim Zusammenbringen mit Wasser Oxydhydrate oder Hydroxyde von der Zusammensetzung $\overset{II}{M}(OH)^2$ ($\overset{II}{M} = Ca, Ba, Sr$). Auch von den Superoxyden sind Verbindungen mit Wasser bekannt. Denselben kommt die allgemeine Formel $\overset{II}{M}O^2 + 8H^2O$ zu.

Calciumoxyd: CaO.

(Ca: 71,43, O: 28,57.)

Syn.: *Calcium oxydatum, calcaria, calcaria usta, calx viva, calx caustica,* Kalk, Kalkerde, Aetzkalk, ungelöschter Kalk.

Geschichtliches. Die Bereitung des Aetzkalks durch Brennen von Muschelschalen und Kalkstein war bereits im Alterthume bekannt, ebenso die Verwendung desselben zur Herstellung von Mörtel.

Das Calciumoxyd findet sich in der Natur nicht fertig gebildet; es wird erhalten durch Glühen des kohlensauren Calciums bei Luftzutritt, um das entweichende Kohlensäureanhydrid beständig fortzuführen:

$$CaCO^3 = CaO + CO^2$$

Kohlensaures Calcium	Calcium-oxyd	Kohlensäure-anhydrid

In gut bedecktem Tiegel wird das kohlensaure Calcium nur sehr unvollständig durch Glühen zerlegt; in einer Atmosphäre von Kohlensäureanhydrid wird das kohlensaure Calcium sogar bei den höchsten Temperaturen nicht verändert. Je nach dem Materiale, welches in Gestalt von kohlensaurem Calcium zur Darstellung des Aetzkalks angewendet wird, erhält man ein Präparat von grösserer oder geringerer Reinheit.

Gewöhnlicher, roher Aetzkalk. Der gewöhnliche Aetzkalk findet zur Bereitung von Mörtel, sowie in der chemischen Technik eine ausgedehnte Verwendung. Zu diesem Behufe wird derselbe in besonders construirten Oefen — Kalköfen — durch Glühen des natürlich vorkommenden kohlensauren Calciums (Kalkstein, Kreide, Marmor) erhalten — Brennen des Kalks. Die dazu verwendeten Oefen haben verschiedene Gestalt und verschiedene Einrichtung. Man unterscheidet Kalköfen mit unterbrochenem Brande (periodische oder discontinuirliche) und solche mit ununterbrochenem Brande (continuirliche). Beide Oefen haben eine eiförmige oder cylindrische Gestalt und sind aus feuerfesten Steinen aufgebaut. Die Oefen mit unterbrochenem Betriebe haben entweder unten einen Rost, oder man baut, wie es meistentheils der Fall ist, aus grösseren Kalksteinstücken in dem unteren Theile derselben ein Gewölbe, welches als Feuerraum dient und die übrigen Kalksteinstücke, mit denen der Ofen bis oben hin angefüllt wird, trägt. In den durch das Gewölbe gebildeten Feuerraum bringt man alsdann Holz oder Kohlen in hinreichender Menge und erhitzt hierdurch den Ofen so lange, bis aller Kalkstein in Aetzkalk verwandelt ist, welcher dann nach dem Abkühlen herausgenommen wird. Bei den Oefen mit continuirlichem Brande befinden sich meist die Feuerungen seitlich um den Ofen herum, so dass nur das in dem unteren Theile befindliche kohlensaure Calcium, welches direct von der Flamme und den heissen Gasen der Feuerung getroffen wird, in Aetzkalk verwandelt wird. Der fertige Aetzkalk wird alsdann unten herausgezogen, während von oben neuer Kalkstein zum Brennen niedersinkt, so dass sich der Process continuirlich fortsetzt.

Reiner Aetzkalk, gebrannter Marmor. Zur Darstellung von reinem Calciumoxyd glüht man rein weissen, cararischen Marmor in haselnussgrossen

Stücken, oder reinen Kalkspath in einem Tiegel, dessen Boden durchlöchert ist, damit die Masse von einem Gasstrome durchdrungen und das entwickelte Kohlensäureanhydrid weggeführt wird (s. oben). Auch durch Einbringen einiger Stücke Holzkohle lässt sich schnell eine Zersetzung des kohlensauren Calciums durch Glühen bewirken, indem durch die glühende Kohle ein Theil des gebildeten Kohlensäureanhydrids zu Kohlenoxyd reducirt wird, welches dann das übrige Kohlensäureanhydrid mit sich fortführt und so bewirkt, dass das kohlensaure Calcium vollkommen in Calciumoxyd verwandelt wird.

Eigenschaften. Das reine Calciumoxyd — gebrannter Marmor — ist eine weisse, amorphe Masse, welche selbst bei den höchsten Temperaturen unschmelzbar ist. Dasselbe geräth jedoch dabei ins Glühen und strahlt ein sehr intensives Licht aus (s. S. 99). Das specifische Gewicht des Calciumoxyds beträgt 3,1. Der gewöhnliche Aetzkalk besitzt eine mehr oder minder grauweisse Farbe in Folge der Beimengungen von Thon, Sand, Eisenoxyd etc., welche in dem zu seiner Darstellung verwendeten Materiale meist enthalten sind.

Beim Liegen an der Luft zerfällt der Aetzkalk allmälig zu einem lockeren Pulver — zerfallener Kalk —, indem er Wasser und Kohlensäureanhydrid anzieht und sich so in Calciumhydroxyd und kohlensaures Calcium verwandelt. Besprengt man den Aetzkalk mit Wasser, so wird dasselbe zunächst in Folge der Porosität begierig aufgesogen, nach kurzer Zeit beginnt jedoch eine chemische Einwirkung, indem sich das Calciumoxyd mit dem Wasser zu Calciumhydroxyd (Calciumoxydhydrat, Kalkhydrat, gelöschter Kalk) vereinigt und so ein lockeres, weisses Pulver gebildet wird — Löschen des Kalks:

$$\underset{\text{Calciumoxyd}}{CaO} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O} = \underset{\text{Calciumhydroxyd}}{Ca(OH)^2}$$

Dieser Process ist von so lebhafter Wärmeentwickelung begleitet, dass ein Theil des hinzugefügten Wassers als Wasserdampf entweicht.

Das Calciumhydroxyd: $Ca(OH)^2$, bildet ein lockeres, weisses, amorphes Pulver von alkalischer Reaction und alkalischem Geschmacke, welches in Wasser nur wenig löslich ist. In kaltem Wasser löst es sich etwa im Verhältniss von 1 : 700 bis 800, in kochendem nur im Verhältniss von etwa 1 : 1300. Eine derartige wässerige Lösung — Kalkwasser — reagirt alkalisch, zieht aus der Luft begierig Kohlensäureanhydrid an und erleidet in Folge dessen eine milchige Trübung von gebildetem kohlensaurem Calcium. Lässt man eine wässerige Lösung des Calciumhydroxyds im Vacuum verdunsten, so scheidet sich dasselbe in kleinen wasserfreien, durchsichtigen, hexagonalen Krystallen aus. Mit wenig Wasser angerührt liefert das Calciumhydroxyd eine weisse teigige Masse: Kalkbrei — mit mehr Wasser eine milchartige Flüssigkeit: Kalkmilch —, welche bei ruhigem Stehen das suspendirte Calciumhydroxyd absetzt, während die überstehende klare Flüssigkeit: Kalkwasser —, Calciumhydroxyd in Lösung enthält. Geglüht verwandelt sich das Calciumhydroxyd wieder in Calciumoxyd und Wasser.

Das mit Wasser zu einem Brei angerührte Calciumhydroxyd zieht an der Luft Kohlensäureanhydrid an, und verwandelt sich in Folge des dadurch gebildeten kohlensauren Calciums in eine mehr oder minder feste Masse:

$Ca(OH)^2$	+	CO^2	=	$CaCO^3$	+	H^2O
Calciumhydroxyd		Kohlensäure-anhydrid		Kohlensaures Calcium		Wasser

Letzteres findet namentlich dann mit ziemlicher Schnelligkeit statt, wenn man dem Kalkbrei Sand beimengt, und so einestheils die Oberfläche vergrössert, anderentheils, indem die erhärtende Masse hierdurch porös gemacht wird, den Zutritt der Luft in das Innere des Gemisches erleichtert. Auf dieser Veränderung, welche das Calciumhydroxyd an der Luft erleidet, beruht die Anwendung desselben als Mörtel. Den gewöhnlichen, aus einem Gemisch von Calciumhydroxyd, Sand und Wasser bestehenden Mörtel bezeichnet man als Luft- oder gewöhnlichen Mörtel.

Das Erhärten desselben ist im Wesentlichen auf die Bildung von kohlensaurem Calcium zurückzuführen, wenn auch wohl mit der Zeit eine Bildung einer geringen Menge von kieselsaurem Calcium, in Folge der Einwirkung des Calciumhydroxyds auf den Sand, stattfindet.

Verwendet man zur Bereitung des Aetzkalks ein Material, welches reich an Kieselsäure und Thon (kieselsaures Aluminium) ist, so erhält man ein Product, welches beim Besprengen mit Wasser sich nur wenig erhitzt, und nur sehr langsam einen mageren, zur Herstellung von Luftmörtel wenig geeigneten Brei liefert — todtgebrannter Kalk. Wird ein derartiger an Kieselsäure und kieselsaurem Aluminium reicher Kalk nach dem Brennen fein gepulvert und dann mit Wasser angerührt, so erhärtet derselbe zu einer steinharten Masse, auf welche Wasser weiter keinen Einfluss hat, ja welche um so fester wird, je länger sie mit Wasser in Berührung bleibt. Derartige, besonders zu Wasserbauten geeignete Mörtel bezeichnet man als hydraulische Mörtel oder Cemente. Solche Cemente finden sich theils schon fertig gebildet, durch vulkanische Hitze gebrannt, in der Natur vor — Trass, Puzzuolanerde, Santorin —, theils werden sie künstlich durch Brennen eines Gemisches aus Kalkstein oder Aetzkalk mit Kieselerde und Thon erzeugt. Es bestehen diese Cemente im Wesentlichen aus Calcium- und Aluminiumsilicaten, welche im fein vertheilten Zustande, nachdem sie zuvor durch Glühen aufgelockert sind, die Fähigkeit besitzen, bei Berührung mit Wasser zu einer festen Masse zu erstarren.

Prüfung des Aetzkalks. Die gute Beschaffenheit des Aetzkalks kennzeichnet sich durch folgende Merkmale:

Derselbe bilde weisslichgraue, poröse, beim Anschlagen mit einem harten Gegenstande klingende Stücke, welche mit einem halben Theile Wasser besprengt sich schnell stark erhitzen und zu einem weissen Pulver zerfallen. Mit einer grösseren Menge Wasser angerührt, liefere letzteres einen dicken, vollkommen

gleichmässigen Brei, der in verdünnter Salpetersäure, ohne Brausen, nahezu vollständig löslich ist.

Kalkwasser.

Syn.: *Aqua calcariae, aqua calcariae ustae, aqua calcis, calcaria soluta.*

Darstellung. 1 Thl. guter gebrannter Kalk wird mit 1 Thl. Wasser befeuchtet und das nach dem Zerfallen resultirende feine Pulver mit 50 Thln. gewöhnlichen Wassers in einem Topfe zu einer gleichmässigen Masse angerührt. Nach einiger Zeit giesst man die klare Flüssigkeit möglichst vollständig von dem Bodensatze ab, rührt denselben von Neuem mit 50 Thln. Wasser zu einer gleichmässigen Milch an, giesst letztere in eine verschliessbare Flasche ab und stellt dieselbe zur vollständigen Klärung bei Seite. Nach 12 bis 24 Stunden kann man dann die klare Flüssigkeit abgiessen, und dieselbe eventuell noch vor der Dispensation filtriren. Der Bodensatz in der Flasche kann behufs Bereitung von Kalkwasser noch wiederholt mit neuen Quantitäten gewöhnlichen Wassers angeschüttelt werden. Die zuerst erhaltene Lösung des Calciumhydroxyds ist, da sie bisweilen kleine Mengen von Kaliumhydroxyd (aus dem rohen Aetzkalk herrührend) enthält, zu verwerfen.

Eigenschaften. Das Kalkwasser ist eine klare, farb- und geruchlose Flüssigkeit von alkalischer Reaction und deutlich alkalischem, aber nicht ätzendem Geschmacke. Das Kalkwasser enthält $^1/_{700}$ bis $^1/_{800}$ Calciumhydroxyd: $Ca(OH)^2$, aufgelöst. Beim Erwärmen erleidet es eine Trübung, indem sich ein Theil des in warmem Wasser weniger löslichen Calciumhydroxydes ausscheidet. Beim Erkalten verschwindet dieselbe allmälig wieder. Der Luft ausgesetzt, nimmt das Kalkwasser Kohlensäureanhydrid auf, und überzieht sich mit einer Decke von kohlensaurem Calcium. Durch Einblasen von Luft erleidet es ebenfalls eine Trübung von ausgeschiedenem kohlensaurem Calcium. Diese Eigenschaft macht das Kalkwasser geeignet zum Nachweis von freiem Kohlensäureanhydrid in anderen Gasen, sie bedingt andererseits aber auch eine Aufbewahrung desselben in wohlverschlossenen Gefässen.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Kalkwassers ergiebt sich ausser durch obige Kennzeichen noch durch den richtigen Gehalt an Calciumhydroxyd. Derselbe kann genau auf maassanalytischem Wege mit Normalschwefelsäure, annähernd auf folgende Weise ermittelt werden. 100 g Kalkwasser werden durch Zusatz von 1 g verdünnter reiner Schwefelsäure (1 : 5) vollständig oder nahezu neutralisirt. Jedenfalls zeige die Mischung keine saure Reaction:

$$H^2SO^4 + Ca(OH)^2 = CaSO^4 + 2H^2O$$

(98 = 99,5 v. 98,5 Proc. oder 597 v. 1 : 5 verd.) (74)

$$597 : 74 = 1 : x; \quad x = 0{,}124.$$

0,125 g $Ca(OH)^2$ sind aber in 100 g normalem Kalkwasser (1 : 800) enthalten.

Baryumoxyd: BaO. (Aetzbaryt, Baryt.) Das Baryumoxyd wird am einfachsten durch Glühen von salpetersaurem Baryum bereitet; das kohlensaure Baryum verliert selbst bei hoher Temperatur nur äusserst schwierig seinen Gehalt an Kohlensäureanhydrid.

Das Baryumoxyd ist eine grau-weisse, im Knallgasgebläse schmelzbare Masse. Mit Wasser zusammengebracht erwärmt es sich stark unter Bildung von Baryumhydroxyd: $Ba(OH)^2$.

Baryumhydroxyd: $Ba(OH)^2 + 8H^2O$. (Baryumoxydhydrat, Baryt-hydrat.) Das Baryumhydroxyd wird durch Kali- oder Natronlauge aus den concentrirten Lösungen von Baryumsalzen abgeschieden, nicht jedoch durch Ammoniak. Es wird dargestellt durch Kochen von Schwefelbaryum — aus schwefelsaurem Baryum durch Glühen mit Kohle bereitet (s. S. 494) — mit Wasser und Kupferoxyd (gepulvertem Kupferhammerschlag):

BaS	+	CuO	+	H^2O	=	$Ba(OH)^2$	+	CuS
Schwefel-baryum		Kupferoxyd		Wasser		Baryum-hydroxyd		Schwefel-kupfer

Aus der von dem unlöslichen Schwefelkupfer abfiltrirten Lösung krystallisirt das Baryumhydroxyd bei genügender Concentration aus. Auch durch Lösen des Schwefelbaryums in kochendem Wasser und Auskrystallisirenlassen der filtrirten Lösung, wird Baryumhydroxyd erhalten, während das gleichzeitig gebildete Baryumsulfhydrat in Lösung bleibt:

$2BaS$	+	$2H^2O$	=	$Ba(OH)^2$	+	$Ba(SH)^2$
Schwefel-baryum		Wasser		Baryum-hydroxyd		Baryum-sulfhydrat

Eigenschaften. Das Baryumhydroxyd krystallisirt mit 8 Mol. Krystallwasser: $Ba(OH)^2 + 8H^2O$, in grossen, farblosen Blättern. Dieselben verlieren ihr Krystallwasser zum Theil schon im Vacuum oder an trockner Luft, vollständig jedoch erst bei Rothgluthhitze, wobei wasserfreies Baryumhydroxyd als eine geschmolzene, beim Erkalten krystallinisch erstarrende Masse zurückbleibt.

Das Baryumhydroxyd löst sich in 20 Thln. Wasser von gewöhnlicher Temperatur, und in 3 Thln. von 100^0 zu einer stark alkalisch reagirenden und schmeckenden, farblosen Flüssigkeit auf: Barytwasser. Dasselbe wirkt stärker alkalisch als das Kalkwasser, und zieht noch mit grösserer Begierde Kohlensäureanhydrid an, als jenes.

Das Strontiumoxyd: SrO und das Strontiumhydroxyd: $Sr(OH)^2 + 8H^2O$, gleichen vollständig den entsprechenden Baryumverbindungen.

Die Superoxyde der alkalischen Erdmetalle, $\overset{II}{M}O^2$, werden erhalten durch Erhitzen der Oxyde im Sauerstoffstrome. Dieselben bilden mit Wasser Hydrate von der Formel: $\overset{II}{M}O^2 + 8H^2O$ ($\overset{II}{M}$ = Ca, Ba, Sr).

Verbindungen mit sauerstoffhaltigen Säuren.

Unterchlorigsaure Salze.

Die Verbindungen der alkalischen Erdmetalle mit der unterchlorigen Säure: $\overset{II}{M}(ClO)^2$ ($\overset{II}{M}$ = Ca, Ba, Sr) sind in reinem Zustande nicht bekannt

Gemengt mit den Chlorverbindungen erhält man dieselben beim Ueberleiten von Chlor über die Hydroxyde, bei gewöhnlicher Temperatur.

Chlorkalk.

Syn.: *Calcaria hypochlorosa*, *calcaria chlorata s. chlorinica s. oxymuriatica*, *calx chlorata*, Bleichkalk, unterchlorigsaures Calcium.

Geschichtliches. Der Chlorkalk ist zum ersten Male im Jahre 1799 von Tennant in Glasgow in grösseren Mengen dargestellt worden.

Das unter dem Namen Chlor- oder Bleichkalk in grossen Mengen verwendete Präparat ist ein Gemenge von unterchlorigsaurem Calcium: $Ca(ClO)^2$ und Chlorcalcium: $CaCl^2$, mit grösseren oder geringeren Mengen von Calciumhydroxyd und Wasser.

Darstellung. Der Chlorkalk wird bereitet durch Ueberleiten von Chlor über Calciumhydroxyd — gelöschten Kalk —, welches man auf Horden in gemauerten Kammern ausgebreitet hat. Es ist dabei die Temperatur möglichst niedrig zu halten — unter 25° —, weil sonst die Bildung von chlorsaurem Calcium stattfindet:

$$\underset{\text{Calciumhydroxyd}}{2\,Ca(OH)^2} + \underset{\text{Chlor}}{4\,Cl} = \underbrace{Ca(ClO)^2 + CaCl^2 + 2\,H^2O}_{\text{Chlorkalk}}$$

Der stärkste Chlorkalk, welcher der Theorie nach dargestellt werden kann, wäre somit der, dem die Formel $Ca(ClO)^2 + CaCl^2 + 2H^2O$ zukommt. Ein derartiges Präparat würde einen Gehalt von 48,9 Proc. Chlor besitzen. Der technisch gewonnene Chlorkalk zeigt jedoch nie einen derartigen Gehalt an Chlor, sondern es enthält der chlorreichste Chlorkalk, der bisher dargestellt worden ist, nur 39 Proc. Chlor, die stärkste Handelswaare nur 32 Proc. Chlor, im Durchschnitt sogar nur 25 Proc. davon.

Ob der Chlorkalk des Handels wirklich eine Verbindung von der Zusammensetzung: $Ca(ClO^2)^2 + CaCl^2 + 2H^2O$ oder $Ca\left\{\begin{matrix}ClO\\Cl\end{matrix}\right. + H^2O$ enthält, ist vorläufig noch unentschieden [1]).

---

[1]) Nach Stahlschmidt enthält der Chlorkalk neben Chlorcalcium: $CaCl^2$, basisch unterchlorigsaures Calcium: $Ca\left\{\begin{matrix}OH\\OCl\end{matrix}\right.$, d. h. Calciumhydroxyd: $Ca(OH)^2$, in dem ein Atom Wasserstoff durch Chlor ersetzt ist. Die Bildung des Chlorkalks würde sich dann nach folgender Formel vollziehen:

$$\underset{\text{Calciumhydroxyd}}{3\,Ca(OH)^2} + \underset{\text{Chlor}}{4\,Cl} = \underbrace{2\,Ca\left\{\begin{matrix}OH\\OCl\end{matrix}\right. + CaCl^2 + 2\,H^2O}_{\text{Chlorkalk}}$$

Ein Chlorkalk dieser Zusammensetzung würde 39 Proc. Chlor enthalten, entsprechend also dem chlorreichsten Präparate, welches bisher dargestellt

Eigenschaften. Der Chlorkalk ist ein weisses, bröckliches Pulver von schwachem Geruche nach unterchloriger Säure (chlorähnlich). In Wasser ist derselbe nur theilweise löslich, indem davon nur die löslichen Bestandtheile, das unterchlorigsaure Calcium und das Chlorcalcium, abgegeben werden, während das beigemengte Calciumhydroxyd zum grössten Theile ungelöst bleibt. Reibt man den Chlorkalk mit nur wenig Wasser an, so schwillt er unter Erwärmung zu einem voluminösen, aus mikroskopischen Nadeln bestehenden Breie an. Hierbei wird von dem Wasser bei weitem mehr Chlorcalcium als unterchlorigsaures Calcium aufgenommen.

Die filtrirte wässerige Chlorkalklösung ist farblos, besitzt schwachen Geruch nach unterchloriger Säure, herben Geschmack und alkalische Reaction. Rothes Lackmuspapier wird daher beim Eintauchen in dieselbe zunächst gebläut, dann aber gebleicht. Die Anwendung des Chlorkalks beruht auf der Leichtigkeit, mit welcher aus demselben Chlor entwickelt werden kann. Verdünnte Säuren, auch die schwächsten, entwickeln, wenn sie im Ueberschusse angewendet werden, aus dem Chlorkalk Chlor und zeigt daher derselbe unter diesen Umständen die bleichenden und desinficirenden Eigenschaften des letzteren:

$Ca(ClO)^2 + CaCl^2$	+	$2H^2SO^4$	=	$4Cl$	+	$2CaSO^4$	+	$2H^2O$
Chlorkalk		Schwefelsäure		Chlor		Schwefelsaures Calcium		Wasser

$Ca(ClO)^2 + CaCl^2$	+	$4HCl$	=	$4Cl$	+	$2CaCl^2$	+	$2H^2O$
Chlorkalk		Chlorwasserstoff		Chlor		Chlorcalcium		Wasser

Die Menge des aus dem Chlorkalk durch überschüssige verdünnte Salz- oder Schwefelsäure freigemachten Chlors — wirksames oder actives Chlor — beträgt somit doppelt so viel als in dem vorhandenen unterchlorigsauren Calcium vorhanden ist. Diese Erscheinung findet in dem Umstande eine Erklärung, dass die zugesetzte oder durch Einwirkung von Schwefelsäure aus dem vorhandenen Chlorcalcium gebildete Salzsäure

---

werden konnte (s. oben). Kommt der Chlorkalk mit Wasser in Berührung, so zerfällt nach Stahlschmidt das basisch unterchlorigsaure Calcium in neutrales unterchlorigsaures Calcium und Calciumhydroxyd:

$$2\,Ca\left\{\begin{matrix}OH\\OCl\end{matrix}\right. = Ca\left\{\begin{matrix}OCl\\OCl\end{matrix}\right. + Ca\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.,$$

Basisch unterchlorigsaures Calcium	Neutrales unterchlorigsaures Calcium	Calciumhydroxyd,

so dass also in feuchtem Chlorkalke und in dessen Lösung, entsprechend der bisherigen Annahme, neben Chlorcalcium: $CaCl^2$, neutrales unterchlorigsaures Calcium: $Ca(ClO)^2$ enthalten ist.

sich mit der freiwerdenden unterchlorigen Säure zu Wasser und Chlor zersetzt:

$$HClO + HCl = H^2O + 2Cl.$$

Setzt man zu einer Chlorkalklösung vorsichtig nur soviel verdünnte Säure — am besten 5 procentige Salpetersäure —, dass dadurch höchstens das Calcium des vorhandenen unterchlorigsauren Calciums gesättigt wird, so erhält man eine gelbe Lösung, welche nur freie unterchlorige Säure enthält, die sich durch Destillation, nach genügender Verdünnung, abscheiden lässt. Erhitzt man den Chlorkalk, oder setzt man ihn der Einwirkung des Sonnenlichtes aus, so entwickelt derselbe Sauerstoff, unter Bildung von Chlorcalcium:

$$Ca(ClO)^2 + CaCl^2 = 2CaCl^2 + 2O.$$

Es ist daher der Chlorkalk an einem kühlen, vor Licht geschützten Orte aufzubewahren. Eine gleiche Zersetzung findet statt, wenn man eine concentrirte wässerige Chlorkalklösung kocht. In verdünntem Zustande zeigt eine derartige Lösung jedoch keine Entwickelung von Sauerstoff, indem alsdann chlorsaures Calcium und Chlorcalcium gebildet wird:

$$3(Ca[ClO]^2 + CaCl^2) = Ca(ClO^3)^2 + 5CaCl^2.$$

Setzt man einer solchen Chlorkalklösung eine kleine Menge einer Lösung eines Kobaltsalzes oder eines Nickel-, Eisen- oder Mangansalzes zu, so wird auch in verdünntem Zustande aller Sauerstoff frei gemacht, und es bleibt nur Chlorcalcium zurück. Auf dieser Eigenschaft beruht die Verwendung des Chlorkalks zur Darstellung von Sauerstoff.

Auch schon bei längerer Aufbewahrung erleidet der Chlorkalk unter Entwickelung von Sauerstoff theilweise eine Zersetzung, so dass unter Umständen fest verschlossene Gefässe, die mit Chlorkalk gefüllt sind, explodiren können. Da bei dieser Zersetzung ein nicht bleichendes Gemenge von Chlorcalcium: $CaCl^2$, und chlorsaurem Calcium: $Ca(ClO^3)^2$, gebildet wird, so erklärt sich hierdurch die Abnahme der bleichenden Kraft des Chlorkalks bei längerer Aufbewahrung. Wegen dieser leichten Zersetzbarkeit wendet man den Chlorkalk möglichst im frisch bereiteten Zustande an.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Chlorkalks ergiebt sich theilweise schon durch das Aeussere. Er bilde ein weisses oder weissliches, krümliches Pulver von schwachem Geruche nach unterchloriger Säure. Eine feuchte, mehr oder minder schmierige Beschaffenheit deutet auf hohen Wasser- und Chlorcalciumgehalt; ein staubiges, trocknes Aeussere auf einen hohen Gehalt an chlorsaurem Calcium hin.

Die wichtigste Prüfung des Chlorkalks besteht in der Bestimmung des Gehaltes an wirksamem Chlor (s. oben), welcher der Menge Chlor entspricht, die bei der Bereitung desselben zur Verwendung gekommen ist. Der käufliche Chlorkalk soll nach der Pharm. germ. 25 Proc. wirksames Chlor enthalten, ein Gehalt, der dem Durchschnitte der Handelswaare entspricht. Zur Ermittelung dessen wägt man sich 1 g des betreffenden, vorher in Gestalt einer grösseren Menge gleichmässig gemischten Chlorkalks ab, bringt denselben in

einen Kolben und schüttelt ihn mit circa 50 g Wasser zu einer möglichst gleichmässigen Milch an. Zu diesem Gemische giebt man 1,96 g oxydfreien Eisenvitriol — *Ferrum sulfuricum alkoholisatum* —, welchen man zuvor in 15 bis 20 g Wasser gelöst hat, setzt dann 5 bis 6 g Salzsäure mit einem Male zu, verschliesst sofort den Kolben mit einem Korke und schüttelt einige Minuten die Masse tüchtig durch.

Enthielt der Chlorkalk 25 Proc. wirksames Chlor, so ist alles Eisenoxydulsalz in Eisenoxydsalz verwandelt worden, es wird daher eine herausgenommene Probe weder durch Zusatz von frisch bereiteter Ferridcyankaliumlösung (1 : 10) (rothes Blutlaugensalz) blau gefärbt werden, noch wird die rothe Farbe, welche einige Tropfen einer Lösung von übermangansaurem Kalium (1 : 1000) einer Probe der Flüssigkeit ertheilen, verschwinden.

Dieses Verhalten findet in Folgendem eine Erklärung: Durch den Zusatz von Salzsäure wird, wie oben erörtert, aus dem Chlorkalk Chlor entwickelt, welches nach der Gleichung:

$6(FeSO^4 + 7H^2O)$	+	$6Cl$	=	$2Fe^2(SO^4)^3$	+	Fe^2Cl^6	+	$42H^2O$
Schwefelsaures Eisenoxydul (1668)		Chlor (213)		Schwefelsaures Eisenoxyd		Eisenchlorid		Wasser

das zugesetzte schwefelsaure Eisenoxydul oxydirt, und zwar treten 1668 Thle. davon mit 213 Thln. Chlor in Wechselwirkung. Die zugefügten 1,96 g schwefelsaures Eisenoxydul werden somit zur Oxydation 0,25 g Chlor erfordern:

$$1668 : 213 = 1,96 : x$$
$$x = 0,25$$

Ist also in dem Gemische von 1 g Chlorkalk und 1,96 g schwefelsaurem Eisenoxydul, nach Zusatz von Salzsäure und Schütteln während einiger Minuten, durch Ferridcyankalium oder durch übermangansaures Kalium kein Eisenoxydulsalz mehr nachzuweisen, so muss jenes Gramm Chlorkalk die zur vollständigen Oxydation erforderlichen 0,25 g Chlor enthalten haben, oder 100 Thle. dieses Chlorkalks enthielten 25 Thle. wirksames Chlor. War dagegen keine vollständige Oxydation eingetreten, zeigte also Ferridcyankalium oder übermangansaures Kalium noch unverändertes Eisenoxydulsalz an, so musste der Gehalt an wirksamem Chlor ein geringerer sein als 25 Proc.

Diese Methode der Bestimmung giebt jedoch nur eine Auskunft, ob der betreffende Chlorkalk 25 Proc. wirksames Chlor enthält oder nicht, nicht aber, wie viel davon in Wirklichkeit vorhanden war. Um letzteres zu ermitteln, bedient man sich der maassanalytischen Bestimmungsmethoden — Chlorometrie — und zwar können zu diesem Behufe, da es sich auch hier nur um eine Bestimmung von freiem Chlor handelt, die hierfür gebräuchlichen Methoden directe Anwendung finden (s. S. 169 und 171).

I. Eine genau abgewogene Menge (1 g) einer möglichst gleichmässigen Durchschnittsprobe werde in einen Kolben oder eine Kochflasche gebracht, mit Wasser möglichst zu einem gleichmässigen Breie geschüttelt, und hierzu eine Lösung von jodsäurefreiem Jokalium (3 bis 4 g KJ) gebracht. Alsdann füge man chlorfreie Salzsäure tropfenweise bis zur schwach sauren Reaction zu, schüttle, bis die Flüssigkeit klar geworden, und titrire das ausgeschiedene Jod mit unterschwefligsaurer Natriumlösung (s. S. 171). Jeder hierbei verbrauchte Cubikcentimeter entspricht, wie dort erörtert, 0,00355 g Chlor, es ist also die Zahl der zur Titration erforderlich gewesenen Cubikcentimeter nur mit 0,00355 zu multipliciren, um zu wissen, wie viel wirksames Chlor in der angewendeten Menge Chlorkalk vorhanden war.

Angenommen, es sei angewendet 1 g Chlorkalk, zur Titration verbraucht 60 ccm unterschwefligsaurer Natriumlösung, so enthält derselbe $60 \times 0,00355 = 0,213$ g Cl, oder 100 Thle. des geprüften Chlorkalks enthalten 21,3 Thle. wirksames Chlor.

II. Eine genau abgewogene Menge (1 g) einer möglichst gleichartigen Durchschnittsprobe werde ebenfalls in einem Kolben oder einer Kochflasche mit Wasser angeschüttelt, hierzu eine genau gewogene Menge oxydfreien schwefelsauren Eisenoxyduls (etwa 2,5 g), welche man zuvor in der 15- bis 20 fachen Menge Wassers gelöst hat, und dann 5 bis 6 g Salzsäure gethan, das Gefäss verschlossen und einige Zeit geschüttelt. Ein Theil des schwefelsauren Eisenoxyduls wird, wie S. 504 erörtert, von dem Chlor oxydirt, ein anderer Theil, da ein Ueberschuss von Eisenoxydulsalz zugesetzt war, dagegen unverändert bleiben. Diesen Ueberschuss an Eisenoxydulsalz ermittelt man, nach starker Verdünnung des Gemisches mit Wasser, durch Chamäleonlösung. Zieht man alsdann die so gefundene Menge schwefelsauren Eisenoxyduls von der überhaupt zugesetzten Menge dieses Salzes ab, so ist die Differenz gleich demjenigen Quantum schwefelsauren Eisenoxyduls, welches wirklich durch das in dem angewendeten Chlorkalk vorhanden gewesene Chlor oxydirt ist, und kann hieraus dasselbe leicht berechnet werden (s. S. 173).

III. Eine genau abgewogene Menge einer gleichartigen Durchschnittsprobe (1 g) werde in einen Porcellanmörser mit Ausguss, dessen untere Seite mit etwas Fett bestrichen ist, gebracht, hierin erst trocken, dann mit wenig Wasser gerieben und die aufgeschlämmten Theilchen vollständig durch wiederholtes Nachspülen mit Wasser in einen Kolben oder eine Kochflasche gebracht. Zu dieser gleichartigen, keine Stückchen oder Klümpchen absetzenden Milch, fügt man cubikcentimeterweise eine ihrem Gehalte nach bekannte Lösung von arseniger Säure (s. S. 173), bis durch Jodkaliumstärkekleister ein geringer Ueberschuss daran angezeigt wird. Letzterer kann für praktische Zwecke vernachlässigt werden. Sollte es sich um eine genaue Bestimmung handeln, so kann dieser kleine Ueberschuss von arseniger Säurelösung leicht durch Rücktitration mit Jodlösung ermittelt werden, und ist derselbe dann von der Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter arseniger Säurelösung abzuziehen. Die so schliesslich sich ergebende Anzahl von Cubikcentimetern der arsenigen Säurelösung multiplicirt mit 0,00355, ergiebt die Menge des in dem angewendeten Chlorkalk vorhanden gewesenen wirksamen Chlors.

Ueber die Herstellung der zu den vorstehenden maassanalytischen Bestimmungen erforderlichen Lösungen, sowie die specielle Ausführung derselben, siehe unter Bestimmung des freien Chlors S. 171 bis 175.

Im pharmaceutischen Laboratorium dürfte sich die unter I beschriebene, von R. Wagner empfohlene Methode am leichtesten und bequemsten anwenden lassen. In der Technik findet Methode I und besonders Methode III Verwendung.

Sollte es sich um Bestimmung des Wirkungswerthes an Chlor in einer Bleichflüssigkeit, wie etwa im Eau de Javelle oder im Eau de Labarraque oder in dem durch Einleiten von Chlor in kalte Kalkmilch bereiteten flüssigen Chlorkalk handeln, so kann dieselbe in ganz gleicher Weise, wie unter I, II und III erörtert ist, bewirkt werden, nur ist dann von der zu prüfenden Flüssigkeit etwas mehr als beim Chlorkalk, vielleicht 5 bis 10 g, abzuwägen.

Chlorsaure Salze.

Die chlorsauren Salze der alkalischen Erdmetalle entstehen neben den Chlorverbindungen beim Einleiten von Chlor in die heisse Lösung der Hydroxyde. Da jedoch diese chlorsauren Salze, wegen der geringen Verschiedenheit in der Löslichkeit, von den hierbei gleichzeitig gebildeten Chlormetallen sich nicht trennen lassen, so pflegt man zu ihrer Darstellung einen indirecten Weg einzuschlagen.

Chlorsaures Baryum: $Ba(ClO^3)^2 + H^2O$. Nach Wittstein ist dasselbe in folgender Weise zu bereiten: 3 Thle. schwefelsaures Ammonium und 5 Thle. chlorsaures Kalium werden zusammen in einer Porcellanschale in 15 Thln. heissen Wassers gelöst. Die Lösung wird alsdann unter stetem Umrühren bis zur Consistenz eines dünnen Breies verdampft, dieser nach dem Erkalten in einen Kolben gebracht, mit der 4-fachen Menge Alkohol von 80 Proc. digerirt, hierauf der Rückstand abfiltrirt, derselbe mit Alkohol ausgewaschen und das Filtrat durch Destillation von Alkohol befreit. Der Destillationsrückstand, welcher im Wesentlichen chlorsaures Ammonium enthält, während bei der Behandlung mit Alkohol schwefelsaures Kalium abgeschieden wird, ist alsdann in einer Porcellanschale im Wasserbade zu erwärmen, und so lange mit concentrirtem Barytwasser zu versetzen und zu erwärmen, bis kein Ammoniakgeruch mehr zu bemerken ist, und die Flüssigkeit bleibend alkalisch reagirt. Alsdann werde die Flüssigkeit zur Trockne verdampft, die Salzmasse in der 5-fachen Wassermenge gelöst, die Lösung durch Einleiten von Kohlensäureanhydrid von überschüssigem Baryumhydroxyd befreit, und nach dem Filtriren schliesslich zur Krystallisation eingedampft.

Das chlorsaure Baryum bildet farblose, monokline Krystalle, welche in 4 Thln. Wasser von gewöhnlicher Temperatur löslich sind. Dasselbe findet Verwendung zur Darstellung der Chlorsäure, sowie in der Feuerwerkerei.

Das chlorsaure Calcium: $Ca(ClO^3)^2 + 2H^2O$ und das chlorsaure Strontium: $Sr(ClO^3)^2 + 5H^2O$ werden entsprechend dem Baryumsalze bereitet.

Schwefligsaure Salze.

Die schwefligsauren Salze der alkalischen Erdmetalle, das schwefligsaure Calcium: $CaSO^3 + 2H^2O$, das schwefligsaure Baryum: $BaSO^3$ und das schwefligsaure Strontium: $SrSO^3$, werden als weisse, krystallinische, in Wasser schwer lösliche Niederschläge durch Zusatz von neutralem schwefligsaurem Natrium: $Na^2SO^3 + 7H^2O$, zu Calcium-, Baryum- und Strontiumsalzlösungen erhalten. In wässeriger schwefliger Säure lösen sich die schwefligsauren Salze der alkalischen Erdmetalle auf, und scheiden sich beim Stehen dieser Lösungen an der Luft in Krystallen aus. An der Luft erhitzt gehen dieselben in schwefelsaure Salze über, wogegen bei Luftabschluss sich neben schwefelsauren Salzen Schwefelmetalle bilden.

Das schwefligsaure Calcium: $CaSO^3 + 2H^2O$ findet sowohl als trocknes Salz, als auch in Gestalt einer Lösung in wässeriger schwefliger Säure: als sogenanntes doppeltschwefligsaures Calcium, an Stelle der wenig haltbaren schwefligen Säure in der Bierbrauerei etc. technische Verwendung.

Behufs Darstellung dieser Verbindung leitet man gasförmige schweflige Säure über pulverförmiges Calciumhydroxyd, welches man auf Horden in einer 3 bis 5 cm hohen Schicht in einer verschliessbaren Kammer ausgebreitet hat, oder welches sich in hölzernen, tonnenartigen, um ihre Axe drehbaren Gefässen befindet. Die Sättigung des Calciumhydroxyds geht mehr oder minder rasch von Statten, je nach der Höhe der Schichten und je nachdem man Sorge trägt die Masse zeitweilig umzurühren.

Um ein reines, von Calciumhydroxyd freies Präparat zu erzielen, ist es erforderlich, dass eine zur Bildung des Salzes: $CaSO^3 + 2H^2O$, erforderliche Menge Wassers vorhanden sei. 28 Thle. Aetzkalk werden zu diesem Behufe mit 18 Thln. Wasser gelöscht.

Die zur Darstellung des schwefligsauren Calciums erforderliche schweflige Säure kann aus Kohle und Schwefelsäure (s. S. 140) entwickelt werden, da die Gegenwart von Kohlensäureanhydrid, welches nach dieser Bereitungsweise neben Schwefligsäureanhydrid entsteht, die Anwendung nicht beeinträchtigt.

Da das schwefligsaure Calcium an sich nicht die Wirkung der schwefligen Säure besitzt, so ist letztere erst bei der Anwendung desselben durch Zusatz von Salzsäure oder Schwefelsäure freizumachen.

Die Lösung des sogenannten doppelt schwefligsauren Calciums wird erhalten durch Einleiten von Schwefligsäureanhydrid in Kalkmilch bis zur vollständigen Klärung der Mischung.

Lässt man letztere Lösung an der Luft stehen, so scheidet sich das neutrale schwefligsaure Calcium: $CaSO^3 + 2H^2O$ in nadelförmigen Krystallen ab.

Schwefelsaure Salze.

Schwefelsaures Calcium: $CaSO^4$.

(Ca: 29,41, S: 23,53, O: 47,06) oder (CaO: 41,18, SO^3: 58,82).

Syn.: *Calcaria sulfurica, Gypsum*, schwefelsaurer Kalk, Calciumsulfat, Gyps.

Geschichtliches. Der Gyps war bereits im Alterthume als eine dem Kalk ähnliche Substanz bekannt, ebenso auch die Eigenschaft desselben, in gebranntem Zustande beim Anrühren mit Wasser zu erhärten. Seine Bestandtheile lehrte jedoch erst Marggraf 1780 kennen.

Vorkommen. Das schwefelsaure Calcium findet sich in der Natur in grosser Verbreitung. Das wasserfreie schwefelsaure Calcium führt

den Namen Anhydrit und findet sich als solcher theils krystallisirt in Formen des rhombischen Systems, theils in körnig-krystallinischen oder faserigen Massen. Das specifische Gewicht des Anhydrits beträgt 2,96. Verbreiteter noch ist das wasserhaltige schwefelsaure Calcium: $CaSO^4 + 2H^2O$, gewöhnlich Gyps genannt. Der Gyps findet sich in Krystallen des monoklinen Systems, bei denen häufig Zwillingsbildungen, sogenannte Schwalbenschwänze, vorkommen. Dieser krystallisirte Gyps heisst Gypsspath. Den in dünne Blättchen spaltbaren Gyps bezeichnet man als Marienglas oder Fraueneis; den körnig-krystallinischen, marmorähnlichen als Alabaster; den mehr dichten, weniger reinen als Gypsstein; den faserigen als Fasergyps. Der Gyps findet sich ferner in der Ackererde, in einigen Pflanzen, sowie gelöst in allen natürlichen Wässern. Das specifische Gewicht des Gypses beträgt 2,3.

In Verbindung mit schwefelsaurem Magnesium und schwefelsaurem Kalium kommt das schwefelsaure Calcium im Polyhalit: $2CaSO^4 + MgSO^4 + K^2SO^4 + 2H^2O$, in Verbindung mit schwefelsaurem Natrium im Glauberit: $CaSO^4 + Na^2SO^4$, vor.

Darstellung. Künstlich wird das schwefelsaure Calcium durch Fällung nicht zu verdünnter Lösungen von Calciumverbindungen durch schwefelsaure Salze oder Schwefelsäure als ein krystallinischer, 2 Mol. Krystallwasser enthaltender Niederschlag erhalten.

Ein derartiges, aus Chlorcalcium dargestelltes Präparat findet unter dem Namen Annalin eine Anwendung in der Papierfabrikation als Füllstoff für billige Papiere.

Eigenschaften. Der krystallisirte Gyps ist ein sehr weiches, leicht zerreibliches Mineral, welches in Wasser nur wenig löslich ist. Das Maximum der Löslichkeit liegt bei 35°; bei höherer oder niederer Temperatur tritt eine Verminderung ein. Bei 0° löst sich 1 Thl. $CaSO^4 + 2H^2O$ in 415 Thln. Wasser, bei 18° in 386 Thln., bei 35° in 368 Thln., bei 99° in 451 Thln. auf. Eine solche Lösung bezeichnet man als Gypswasser. Dieselbe erleidet, wenn sie bei gewöhnlicher Temperatur gesättigt ist, beim Erwärmen eine Trübung, dasselbe bewirkt ein Zusatz von Alkohol, in welchem der Gyps unlöslich ist. Ein Zusatz von Salzsäure oder Salpetersäure, sowie der einiger Salze, z. B. von Chlornatrium, Chlorammonium, erhöht die Löslichkeit des schwefelsauren Calciums. Der gepulverte Gyps verliert, wenngleich langsam, so doch vollständig alles Wasser schon bei 100°, schneller wenn man denselben auf 150 bis 200° erhitzt. Der von Krystallwasser bei jener Temperatur befreite Gyps heisst gebrannter Gyps, *Calcaria sulfurica usta*, *Gypsum ustum*. Derselbe besitzt die Fähigkeit, beim Anrühren mit Wasser das verlorene Krystallwasser wieder aufzunehmen und alsdann zu einer harten Masse zu erstarren. Dieser Eigenschaft verdankt der gebrannte Gyps seine Anwendung zur Herstellung von Luftmörtel, von Figuren, Abdrücken, Verbänden etc. Wird der Gyps beim Entwässern zu stark erhitzt — bis zum schwachen Glühen —, so verliert er die Fähigkeit, mit Wasser angerührt, einen

Brei zu bilden, welcher rasch erhärtet: todt gebrannter Gyps. Der todt gebrannte Gyps ist jedoch nicht indifferent gegen Wasser, sondern besitzt ebenfalls noch die Fähigkeit, Wasser wieder aufzunehmen. Indessen findet die Wasseraufnahme wegen der dichteren Beschaffenheit ungleich langsamer statt, als dies bei dem zwischen 150 und 200° entwässerten Gyps der Fall ist. Hat man den Gyps auf eine Temperatur von 400 bis 500° erhitzt, so geht er in eine hydraulische Modification über: hydraulischer Gyps (vgl. S. 498). Derartiger hydraulischer Gyps bindet das Wasser in geringerer Menge, als der auf die gewöhnliche Weise (150 bis 200°) entwässerte Gyps. Zur Bindung des Wassers ist ferner ungleich längere Zeit, der Verlauf von Wochen, erforderlich. Das aus dem hydraulischen Gyps gewonnene Erhärtungsproduct besitzt grössere Dichtigkeit, grössere Schwere als der gewöhnliche Gypsguss und ein anderes, mehr alabasterartiges, durchscheinendes Ansehen.

Wird erhärteter hydraulischer Gyps bei 150° wieder entwässert, so verhält er sich wieder wie gewöhnlicher Gyps.

Auch der Anhydrit nimmt in fein vertheiltem Zustande nach längerer Zeit Wasser auf. Die erhärtete Masse erlangt jedoch durch längere Berührung mit Wasser keine grössere Festigkeit, ist also nicht hydraulisch.

Der wasserfreie Gyps schmilzt bei Rothgluth und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Derartiger bei Rothgluth entwässerter Gyps löst sich in Wasser nur sehr langsam auf. Die Lösungen der kohlensauren Alkalien, auch kohlensaures Ammonium, verwandeln den Gyps schon bei gewöhnlicher Temperatur in kohlensaures Calcium.

Der Gyps ist leicht als solcher zu erkennen, wenn man ihn fein gepulvert mit Wasser einige Zeit schüttelt und einen Theil der Lösung mit oxalsaurem Ammonium, einen anderen mit Salzsäure und Chlorbaryumlösung versetzt. In beiden Fällen entstehen Trübungen oder Niederschläge.

Die Brauchbarkeit des gebrannten Gypses ergiebt sich durch die weisse Farbe, die feine Vertheilung und das baldige Erstarren zu einer festen, nicht bröckelnden Masse, wenn man ihn mit einem halben Theile Wasser anrührt.

Schwefelsaures Baryum: $BaSO^4$.

Syn.: *Baryum sulfuricum*, *baryta sulfurica*, *spathum ponderosum*, Baryumsulfat, Schwerspath.

Vorkommen. Das schwefelsaure Baryum findet sich als Schwerspath in der Natur in beträchtlicher Menge, und bildet in Folge dessen im Wesentlichen das Material zur Darstellung der Baryumverbindungen. Das schwefelsaure Baryum kommt vor in derben, bisweilen körnigen Massen, häufig aber auch in wohl ausgebildeten rhombischen Säulen oder Tafeln, oft bildet es grosse Gänge und Lager im älteren Gebirge.

Darstellung. Künstlich wird das schwefelsaure Baryum erhalten als ein weisser, krystallinischer Niederschlag, durch Fällung einer Lösung eines Baryumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure oder mit einem löslichen schwefel-

sauren Salze. Das so durch Fällung gewonnene schwefelsaure Baryum dient als weisse Farbe, und wird unter dem Namen Permanentweiss oder Blanc fixe in den Handel gebracht.

Eigenschaften. Das schwefelsaure Baryum besitzt ein ziemlich hohes specifisches Gewicht (4,5). In Wasser und verdünnten Säuren ist es unlöslich. Auf letzterer Eigenschaft beruht der Nachweis von Baryumsalzen in saurer Lösung mittelst verdünnter Schwefelsäure, und umgekehrt der der Schwefelsäure mittelst Baryumsalze. In frisch gefälltem Zustande löst sich das Salz in concentrirter Schwefelsäure bei 100°, wird jedoch auf Zusatz von Wasser wieder gefällt. Lösungen von kohlensauren Alkalien zersetzen das schwefelsaure Baryum selbst beim Kochen nur unvollständig; sie sind ganz ohne Einwirkung bei Gegenwart von schwefelsauren Alkalien — Unterschied von schwefelsaurem Strontium und Calcium. Kohlensaures Ammonium bewirkt keine Veränderung. Leicht und vollständig wird das schwefelsaure Baryum durch Schmelzen mit der 3 bis 4-fachen Menge wasserfreien kohlensauren Natriums in kohlensaures Baryum verwandelt. Kohle, Kohlenoxyd und Wasserstoff führen es in der Glühhitze in Schwefelbaryum über.

Erkennung. Das schwefelsaure Baryum wird ausser durch vorstehende Eigenschaften in folgender Weise als solches erkannt. Man kocht das fein vertheilte Salz anhaltend und wiederholt mit einer concentrirten, schwefelsäurefreien Lösung von kohlensaurem Natrium oder besser man schmilzt dasselbe in einem Platintiegel mit der 3 bis 4-fachen Menge wasserfreien, reinen, kohlensauren Natriums. Das Filtrat, in letzterem Falle, nachdem die Schmelze mit Wasser vollständig aufgeweicht worden ist, prüft man nach dem Uebersättigen mit Salzsäure mit Chlorbaryumlösung auf Schwefelsäure. Der gut ausgewaschene, aus kohlensaurem Baryum bestehende Rückstand ist, nachdem man ihn in Salzsäure gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure auf Baryum zu prüfen.

Das schwefelsaure Strontium: $SrSO^4$, kommt als Cölestin in der Natur in durchsichtigen rhombischen Säulen oder in faserigen Massen vor. Es wird aus Strontiumsalzen durch verdünnte Schwefelsäure oder durch lösliche schwefelsaure Salze gefällt. In Wasser und verdünnten Säuren ist es etwas löslich. Durch kohlensaure Alkalien wird das schwefelsaure Strontium schon in der Kälte in kohlensaures Salz verwandelt. Dieselbe Veränderung wird durch Kochen mit einem Gemische aus 2 Thln. schwefelsaurem und 1 Thl. kohlensaurem Kalium bewirkt. Unterschied von schwefelsaurem Baryum.

Nachweis des Schwerspaths in Nahrungs- und Genussmitteln etc. Das schwefelsaure Baryum findet wegen seines hohen specifischen Gewichtes nicht selten Verwendung zum Beschweren von Nahrungs- und Genussmitteln, sowie anderen, im alltäglichen Gebrauche befindlichen Gegenständen. Der Nachweis hiervon ist leicht in der oben angedeuteten Weise zu führen, nachdem man die einhüllende organische Substanz zerstört hat. Letzteres kann je nach der Natur derselben in verschiedener Weise geschehen. Entweder man äschert die betreffende Substanz durch Verbrennen und Glühen in einem Tiegel ein, oder man rührt sie in wohlzerkleinertem Zustande mit Salzsäure und Wasser zu gleichen Theilen, zu einem dünnen, homogenen Breie an, erwärmt das Gemisch im Wasserbade und fügt chlorsaures Kalium in kleinen Mengen

zu, bis die Flüssigkeit annähernd klar geworden ist. In ersterem Falle ist das schwefelsaure Baryum in der Asche, in letzterem setzt es sich als ein schwerer, weisser Niederschlag zu Boden, welcher auf einem Filter zu sammeln und auszuwaschen ist. Die weitere Erkennung geschieht, wie oben erörtert, durch Schmelzen mit der 3- bis 4fachen Menge schwefelsäure- und wasserfreien kohlensauren Natriums (s. oben).

Prüfung von Mehl auf beigementes schwefelsaures Calcium, schwefelsaures Baryum, kohlensaures-, phosphorsaures Calcium, Sand etc. (Kunstmehl.)

a. 10 g des getrockneten Mehles hinterlassen nach dem Einäschern und Glühen in einem dünnen Schälchen von Eisenblech, nachdem alle Kohle verschwunden ist, wenig mehr als 0,1 g (1 Proc.) Asche.

b. 2 g Mehl werden mit 20 g Wasser in einem kleinen Becherglase zu einem gleichmässigen Breie angerührt, und dann nach und nach unter Umrühren mit dem gleichen Volumen (also 20 ccm) concentrirter Schwefelsäure gemischt. Je nachdem die Schwefelsäure rascher oder langsamer zugegossen wird, tritt grösseres oder geringeres Erhitzen der Flüssigkeit ein; in allen Fällen löst sich das reine Mehl vollständig, oder doch soweit auf, dass sich kein Bodensatz im Gefässe bildet, während Gyps, Schwerspath, Sand, sich am Boden nach einiger Zeit ansammeln und so leicht erkannt werden können. Bei dem Vorhandensein von kohlensaurem Calcium schäumt die Flüssigkeit stark auf, sobald man Säure zugiesst; der entstehende Gyps scheidet sich nach und nach ebenfalls am Boden ab. Ebenso liefert auch phosphorsaures Calcium (Knochenmehl) schwefelsaures Calcium. 2 Proc. zugesetzter Mineralstoffe können auf diese Weise mit Sicherheit im Mehle erkannt werden. (J. Nessler.)

c. Nach H. Vohl. 10 g des fraglichen Mehles werden mit 20 g schwefelsäurefreien Kalisalpeters gemischt, ein Theelöffel voll davon in eine geräumige Platinschale oder in eine Schale von dünnem Eisenbleche eingetragen und das Gemisch mittelst eines glühenden Eisendrahtes zum Verpuffen gebracht. Nach der Verpuffung setzt man eine neue Portion des Gemisches zu und fährt so weiter fort, bis die ganze Mischung verpufft ist. Es resultirt auf diese Weise eine Schmelze, welche keine Spur von Kohle enthält und nach dem Erkalten eine schwach gelblichgrüne Färbung — von einer Spur Mangan herrührend — besitzt. Diese Schmelze löst sich bei reinem Mehle fast vollständig in destillirtem Wasser, nur einige Flocken bleiben ungelöst und trüben schwach die Flüssigkeit. Im Allgemeinen wird eine derartige Prüfung schon ausreichend sein, um sich von der Reinheit des zu prüfenden Mehles zu überzeugen. Sollte ein beträchtliches Quantum der Schmelze ungelöst bleiben und man wollte sich über die Natur des Ungelösten (A) orientiren, so verfahre man weiter in folgender Weise: Das Filtrat der wässerigen Lösung (B) der Schmelze zeigt bei reinem Weizen- oder Roggenmehle, nach Zusatz von überschüssiger Salzsäure, niemals eine Trübung. Findet anfänglich bei der Neutralisation eine derartige Ausscheidung statt, welche von dem Ueberschusse der Säure wieder gelöst wird, so deutet dies auf eine Verunreinigung mit Sand oder einem Silicat. In diesem Falle kann dann die Kieselsäure durch Eindampfen der stark salzsauren Lösung zur Trockne etc. (s. S. 360) abgeschieden und weiter als solche erkannt werden.

Setzt man zu jener salzsauren, eventuell filtrirten Flüssigkeit einige Tropfen Chlorbaryumlösung, so bleibt die Flüssigkeit bei reinem Mehle anfänglich klar, erst nach einiger Zeit wird sie schwach opalisirend in Folge einer Ausscheidung von schwefelsaurem Baryum, da der Gehalt an Schwefelsäure in der Asche von reinem Weizen- und Roggenmehl nur ein äusserst geringer ist. Eine starke Trübung oder Fällung weist auf schwefelsaure Erden hin.

Ein weiterer Theil der mit Salzsäure angesäuerten Lösung (*B*) der Schmelze erleide durch Uebersättigung mit Ammoniak keine Trübung. Eine solche würde auf einen Gehalt an Thonerdeverbindungen hindeuten.

Der aus der Lösung der Schmelze abfiltrirte, gut ausgewaschene Niederschlag (*A*) löse sich vollständig in Salzsäure. Giebt diese salzsaure Lösung auf Zusatz von Gypswasser einen Niederschlag, so deutet dieses auf das Vorhandensein von Schwerspath in dem zu prüfenden Mehle hin. Sollte auf diese Weise die Anwesenheit von Baryum constatirt worden sein, so ist dasselbe behufs weiterer Prüfung auf Calcium zunächst mit verdünnter Schwefelsäure vollständig auszufällen, die Flüssigkeit alsdann mit Ammoniak alkalisch zu machen, die hierdurch ausgeschiedenen wenigen bräunlichen, aus Phosphaten bestehenden Flocken abzufiltriren und schliesslich die Lösung mit oxalsaurem Ammonium zu versetzen. Entsteht hierdurch eine weisse Fällung, so enthielt das Mehl eine Zumischung eines Kalksalzes (Gyps oder kohlensaures Calcium).

d. Eine Probe des Mehles in einem Reagenzglase mit einer genügenden Menge Chloroform angeschüttelt, liefere beim ruhigen Stehen keinen schweren Bodensatz. Reines Mehl schwimmt vermöge seines niedrigen specifischen Gewichts nur an der Oberfläche, während Schwerspath etc. sich am Boden des Gefässes absetzt.

Eine Verunreinigung eines Mehles bis zu 1 Proc. kann wohl als eine zufällige angesehen werden.

Der Gehalt an Feuchtigkeit beträgt im Getreidemehle durchschnittlich 12 Proc.

Salpetersaure Salze.

Die salpetersauren Salze der alkalischen Erdmetalle werden erhalten durch Auflösen der kohlensauren Verbindungen oder der Schwefelverbindungen derselben in Salpetersäure und Eindampfen der betreffenden Lösungen:

$$\overset{II}{M}CO^3 + 2HNO^3 = \overset{II}{M}(NO^3)^2 + CO^2 + H^2O$$
$$\overset{II}{M}S + 2HNO^3 = \overset{II}{M}(NO^3)^2 + H^2S$$
$$\overset{II}{M} = Ca, Ba, Sr.$$

Salpetersaures Calcium: $Ca(NO^3)^2$. Das salpetersaure Calcium findet sich in der Ackererde. Es bildet sich leicht, wenn kalkhaltige Substanzen der Einwirkung von Ammoniak bei Gegenwart von Luft und Feuchtigkeit ausgesetzt sind. So z. B. in den Salpeterplantagen, in Viehställen, wo es zuweilen auswittert — Mauersalpeter. Wasserfrei bildet das salpetersaure Calcium eine weisse, zerfliessliche Masse, welche auch in Alkohol löslich ist. Beim langsamen Verdunsten seiner wässerigen Lösung scheidet es sich in monoklinen Krystallen mit 4 Mol. Wasser aus: $Ca(NO^3)^2 + 4H^2O$.

Salpetersaures Baryum: $Ba(NO^3)^2$. Das salpetersaure Baryum krystallisirt in farblosen, glänzenden, wasserfreien Octaëdern, welche löslich in 12 Thln. Wasser von gewöhnlicher Temperatur, 3 Thln. Wasser von 100^0, unlöslich dagegen in Alkohol sind. Auch in Salpetersäure ist das salpetersaure Baryum fast unlöslich und wird daher das Salz aus

Chlorbaryumlösung durch starke Salpetersäure gefällt. Das Salz findet zu analytischen Zwecken — Fällungen von Schwefelsäure in salpetersaurer Lösung —, sowie namentlich zur Herstellung von Grünfeuer, Verwendung:

(58 Thle. salpetersaures Baryum, 13 Thle. gewaschener Schwefel, 6 Thle. chlorsaures Kalium, 2 Thle. Kohle.)

Salpetersaures Strontium: $Sr(NO^3)^2$, scheidet sich aus warmen concentrirten Lösungen in wasserfreien, luftbeständigen Octaëdern ab. Bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirt es in verwitternden, 4 Mol. Wasser enthaltenden, monoklinen Krystallen. In Wasser ist es leicht löslich; unlöslich dagegen in Alkohol. Das salpetersaure Strontium dient zur Herstellung von Rothfeuer: 40 Thle. getrocknetes salpetersaures Strontium, 13 Thle. gewaschene Schwefelblumen, 5 Thle. chlorsaures Kalium, 4 Thle. Schwefelantimon. Geruchlos abbrennende Rothfeuermischungen sind: 1) 9 Thle. trocknes salpetersaures Strontium, 2 Thle. gepulverter Schellack oder 2) 20 Thle. trocknes salpetersaures Strontium, 5 Thle. gepulverter Schellack, 4 Thle. chlorsaures Kalium.

Unterphosphorigsaure Salze.

Die unterphosphorigsauren Salze der alkalischen Erdmetalle: $\overset{II}{M}(H^2PO^2)^2$, werden neben Phosphorwasserstoff gebildet beim Erwärmen von Phosphor mit Wasser und den betreffenden Hydroxyden.

Unterphosphorigsaures Calcium: $Ca(H^2PO^2)^2$.

Syn.: *Calcium hypophosphorosum, calcaria hypophosphorosa.*

Darstellung. Behufs Darstellung des unterphosphorigsauren Calciums bereitet man sich zunächst fein vertheilten Phosphor, indem man ein Gemisch aus 1 Thl. Phosphor, 2 Thln. Glaspulver und 5 Thln. Wasser in einer starkwandigen Flasche bis zum Schmelzen des Phosphors erwärmt und dann dasselbe nach dem Verschliessen der Flasche bis zum vollständigen Erkalten schüttelt. 1 Thl. derartig fein vertheilter Phosphor wird mit 2 Thln. gebranntem Marmor, den man zuvor mit wenig Wasser (1 Thl.) gelöscht und dann mit mehr Wasser zu einem dünnen Breie angerührt hat, in einer Porcellanschale oder in einem Becherglase übergossen und das Ganze alsdann unter häufigem Umrühren auf 30° bis 40° so lange erwärmt, als noch eine Entwickelung von Phosphorwasserstoffgas stattfindet:

$$3\,Ca(OH)^2 + 8\,P + 6\,H^2O = 3\,Ca(H^2PO^2)^2 + 2\,PH^3$$

Calcium-hydroxyd	Phosphor	Wasser	Unterphosphorigsaures Calcium	Phosphorwasserstoff

Man kann auch das Gemisch von Phosphor, Calciumhydroxyd und Wasser in einer Retorte oder in einem mit Gasentbindungsrohre versehenen Kolben bis zum Kochen erhitzen, jedoch wird hierdurch die Ausbeute an unterphosphorigsaurem Calcium sehr vermindert, indem hierbei viel phosphorsaures Calcium

gebildet wird. Hat die Entwickelung von Phosphorwasserstoff aufgehört, so verdünnt man die Masse mit Wasser, filtrirt die Lösung von dem Ungelösten ab und befreit dieselbe von gelöstem Calciumhydroxyd durch Hindurchleiten von Kohlensäureanhydrid bei mässiger Wärme. Die nach nochmaliger Filtration schliesslich erhaltene klare Salzlösung lässt man anfänglich bei mässiger Wärme, schliesslich bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum über Schwefelsäure zur Krystallisation verdunsten.

Eigenschaften. Das unterphosphorigsaure Calcium bildet kleine, durchsichtige, wasserfreie, monokline Säulen, welche sich in 6 Thln. Wasser zu einer etwas bitter schmeckenden Flüssigkeit lösen. Durch Erhitzen erleidet das Salz eine Zersetzung, indem phosphorsaures Calcium und Phosphorwasserstoff gebildet wird.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Präparates ergiebt sich durch das Aeussere (es sei von weisser Farbe und vollkommen trocken) und die vollständige Löslichkeit in Wasser (1 : 6). In einem eisernen Löffel erhitzt, entwickele es entzündliches Phosphorwasserstoffgas.

Phosphorsaure Salze.

Die Ortho- oder gewöhnliche dreibasische Phosphorsäure: H^3PO^4, liefert mit den alkalischen Erdmetallen drei Reihen von Salzen (siehe S. 265), je nachdem in zwei Molecülen derselben 2, 4 oder 6 Atome Wasserstoff durch 1, 2 oder 3 Atome der zweiwerthigen Elemente Calcium, Baryum, Strontium ersetzt sind: ($\overset{II}{M}$ = Ca, Ba, Sr).

$\overset{II}{M}{}^3\left\{\begin{matrix}PO^4\\PO^4\end{matrix}\right.$ neutrales oder dreibasisches Salz,

$\begin{matrix}\overset{II}{M}{}^2\\H^2\end{matrix}\left\{\begin{matrix}PO^4\\PO^4\end{matrix}\right.$ zweibasisches Salz,

$\begin{matrix}\overset{II}{M}\\H^4\end{matrix}\left\{\begin{matrix}PO^4\\PO^4\end{matrix}\right.$ einbasisches Salz.

Neutrales oder dreibasisches phosphorsaures Calcium: $Ca^3(PO^4)^2$.

(Ca: 38,71, P: 20,0, O: 41,29) oder (CaO: 54,20, P^2O^5: 45,80).

Vorkommen. Das neutrale phosphorsaure Calcium kommt in der Natur in grosser Verbreitung und theilweise auch in beträchtlichen Quantitäten vor, indem es sowohl im Mineralreiche, als auch im Thier- und Pflanzenreiche sich findet. Als Phosphorit oder Osteolith kommt das neutrale phosphorsaure Calcium in grossen Lagern bei Limburg an der Lahn, bei Amberg in Bayern, ferner in der Provinz Estremadura in Spanien vor; als Sombrerit findet es sich auf der Insel Sombrero (An-

tillen). In Verbindung mit Chlor- und Fluorcalcium bildet das neutrale phosphorsaure Calcium den in hexagonalen Krystallen vorkommenden Apatit: $3[Ca^3(PO^4)^2] + (CaClF)$. In kleinerer Menge macht das neutrale phosphorsaure Calcium einen wichtigen Bestandtheil der Ackererde aus, indem es von hieraus in die Pflanzen und aus diesen in den Organismus der Thiere gelangt. Die Aufnahme des an und für sich in Wasser unlöslichen neutralen Calciumphosphats durch die Pflanzen wird ermöglicht durch die in dem Boden befindliche Kohlensäure unter gleichzeitiger Mitwirkung der ebenfalls stets vorhandenen löslichen anorganischen Salze und organischen Stoffe, welche vereint die Fähigkeit besitzen, diese unlösliche Verbindung theilweise in Lösung überzuführen. Das neutrale Calciumphosphat bildet ferner den Hauptbestandtheil der Knochen, deren Asche neben kleineren Mengen von kohlensaurem- und Fluorcalcium im Wesentlichen daraus besteht. Dasselbe gilt von den Zähnen, den Fischschuppen, dem Hirschhorn etc. Auch die Excremente der Thiere, besonders der Fleisch fressenden, enthalten reichliche Mengen davon, daher das Vorkommen von neutralem Calciumphosphat im Guano (verwitterte Excremente von Vögeln) und in den Koprolithen (versteinerte Excremente).

Darstellung. Das neutrale oder dreibasische phosphorsaure Calcium wird erzeugt durch Fällung einer Lösung von dreibasisch phosphorsaurem Natrium: $Na^3PO^4 + 12H^2O$, mit Chlorcalcium oder durch Eingiessen einer ammoniakalischen Chlorcalciumlösung in die Lösung einer äquivalenten Menge von zweibasisch phosphorsaurem Natrium: $Na^2HPO^4 + 12H^2O$, welche zuvor mit Ammoniakflüssigkeit stark alkalisch gemacht ist. Der entstehende Niederschlag ist abzufiltriren und mit Wasser so lange auszuwaschen, bis in dem Filtrate, nach dem Ansäuern mit Salpetersäure, mit Silberlösung keine Chlorverbindungen mehr nachzuweisen sind.

$3CaCl^2$	+	$2Na^3PO^4$	=	$Ca^3(PO^4)^2$	+	$6NaCl$
Chlorcalcium		Dreibasisch phosphorsaures Natrium		Dreibasisch phosphorsaures Calcium		Chlornatrium

$3CaCl^2$	+	$2Na^2HPO^4$	+	$2NH^4OH$	=	$Ca^3(PO^4)^2$
Chlorcalcium		Zweibasisch phosphorsaures Natrium		Ammoniumhydroxyd		Dreibasisch phosphorsaures Calcium

+	$2NH^4Cl$	+	$4NaCl$	+	$2H^2O$
	Chlorammonium		Chlornatrium		Wasser

Eigenschaften. Das dreibasisch phosphorsaure Calcium bildet, in vorstehender Weise bereitet, einen weissen, amorphen, in Wasser nahezu unlöslichen Niederschlag. Wasser, welches freie Kohlensäure oder Salze enthält, löst etwas mehr davon auf. In Salzsäure und in Salpetersäure ist es leicht löslich und wird es aus diesen Lösungen durch Ammoniak unverändert wieder gefällt. Uebergiesst man das neutrale phosphorsaure Calcium mit neutraler salpetersaurer Silberlösung, so färbt sich dasselbe gelb von gebildetem phosphorsaurem Silber, gleichgültig ob das Präparat zuvor geglüht worden war oder nicht. Das früher im Gebrauche

befindliche gebrannte Hirschhorn, *Cornu cervi ustum*, ebenso wie die Knochenasche, *Ossa usta praeparata*, enthalten im Wesentlichen dreibasisch phosphorsaures Calcium, neben kleinen Mengen von dreibasisch phosphorsaurem Magnesium, kohlensaurem Calcium und Fluorcalcium.

Zweibasisch phosphorsaures Calcium: $CaHPO^4 + 2H^2O$ oder $Ca^2H^2(PO^4)^2 + 4H^2O$. Dieses Salz findet sich in kleinen Krystallen als Brushit in einigen Guanolagern; auch in dem Holze von *Tectonia grandis*, sowie in den Concretionen des Störs im caspischen Meere, den sogenannten Belugensteinen, hat man dasselbe gefunden.

Künstlich wird das zweibasisch phosphorsaure Calcium erhalten, wenn man eine Chlorcalciumlösung in die Lösung einer äquivalenten, mit Essigsäure sauer gemachten Lösung von zweibasisch phosphorsaurem Natrium giesst und den entstandenen Niederschlag nach dem Abfiltriren durch Auswaschen vollständig von Chlornatrium befreit:

$CaCl^2$	+	Na^2HPO^4	=	$CaHPO^4$	+	$2NaCl$
Chlor-calcium		Zweibasisch phosphorsaures Natrium		Zweibasisch phosphorsaures Calcium		Chlor-natrium

Ohne Zusatz von Essigsäure wird ein Gemisch aus zweibasischem und dreibasischem Salze gefällt.

Bringt man nämlich neutrale Chlorcalciumlösung mit einer Auflösung von zweibasisch phosphorsaurem Natrium zusammen, so verschwindet die alkalische Reaction des letzteren Salzes, indem die Mischung saure Reaction annimmt:

$3CaCl^2$	+	$2Na^2HPO^4$	=	$Ca^3(PO^4)^2$	+	$4NaCl$	+	$2HCl$
Chlor-calcium		Zweibasisch phosphorsaures Natrium		Dreibasisch phosphorsaures Calcium		Chlor-natrium		Chlor-wasser-stoff

Ein Theil des auf diese Weise gebildeten dreibasischen phosphorsauren Calciums wird bei längerem Stehen des Gemisches durch die gleichzeitig entstandene Salzsäure in zweibasisches Salz übergeführt:

$Ca^3(PO^4)^2$	+	$2HCl$	=	$CaCl^2$	+	$2CaHPO^4$
Dreibasisch phosphorsaures Calcium		Chlor-wasserstoff		Chlor-calcium		Zweibasisch phosphorsaures Calcium

Das zweibasisch phosphorsaure Calcium bildet kleine rhombische Tafeln von saurer Reaction. Durch anhaltendes Schütteln mit kaltem Wasser, schneller durch Einwirkung von kochendem Wasser, erleidet das Salz eine Zersetzung. In reinem Wasser ist das zweibasisch phosphorsaure Calcium nur wenig löslich; etwas mehr wird es von kohlensäurehaltigem Wasser aufgenommen. Auch die Anwesenheit anorganischer Salze erhöht die Löslichkeit desselben in Wasser.

Geglüht geht das zweibasisch phosphorsaure Calcium in pyrophosphorsaures Calcium über; es färbt sich daher nur vor dem Glühen mit Silberlösung gelb, nicht nach dem Glühen.

Einbasisches oder saures phosphorsaures Calcium: $CaH^4(PO^4)^2 + H^2O$. Das saure phosphorsaure Calcium bildet den Hauptbestandtheil der als Düngemittel in grosser Menge angewendeten sogenannten Superphosphate und aufgeschlossenen Guano.

Dasselbe entsteht neben schwefelsaurem Calcium bei der Behandlung von fein zertheiltem dreibasisch phosphorsaurem Calcium mit einer entsprechenden Menge Schwefelsäure — Aufschliessen der natürlichen Phosphate:

$Ca^3(PO^4)^2$	+	$2H^2SO^4$	=	$CaH^4(PO^4)^2$	+	$2CaSO^4$
Dreibasisch phosphorsaures Calcium		Schwefelsäure		Einbasisch phosphorsaures Calcium		Schwefelsaures Calcium

Auch durch Eindampfen einer Lösung des dreibasischen oder des zweibasischen phosphorsauren Calciums in Salzsäure oder Phosphorsäure wird das einbasische Salz erhalten.

Das einbasische phosphorsaure Calcium krystallisirt in farblosen Tafeln oder Blättchen, welche mit wenig Wasser zusammengebracht zweibasisch phosphorsaures Calcium ausscheiden, in viel Wasser sich aber vollständig lösen. Kocht man die wässerige Lösung des einbasisch phosphorsauren Calciums, so findet eine Zersetzung statt, indem sich zweibasisch phosphorsaures Calcium: $CaHPO^4$, abscheidet und freie Phosphorsäure in Lösung geht. Bei 100° verliert das saure phosphorsaure Calcium sein Krystallwasser; bei 200° zersetzt es sich in Wasser, pyrophosphorsaures Calcium und Metaphosphorsäure; beim Glühen resultirt ein Gemisch aus meta- und pyrophosphorsaurem Calcium.

Ueber die Bestimmung der Phosphorsäure in den Superphosphaten und Phosphaten siehe S. 266 bis 270.

Officinelles phosphorsaures Calcium (Pharm. germ.).

Syn.: *Calcaria phosphorica, calcium phosphoricum officinale.*

Das nach der Vorschrift der Pharm. germ. bereitete phosphorsaure Calcium besteht aus einem Gemische von viel dreibasisch phosphorsaurem Salze: $Ca^3(PO^4)^2$ mit wenig zweibasisch phosphorsaurem Calcium: $CaHPO^4 + 2H^2O$, dem bisweilen noch kleine Mengen von phosphorsaurem Magnesium beigemengt sind.

Darstellung. Behufs Gewinnung des officinellen phosphorsauren Calciums löse man zunächst 20 Thle. natürliches kohlensaures Calcium in 50 Thln. officineller Salzsäure, welche zuvor mit 50 Thln. Wasser verdünnt worden sind, alsdann digerire man die so gebildete Chlorcalciumlösung, bei dem Vorhandensein von Eisen (Prüfung einer Probe mit Ferrocyankalium oder Schwefelammonium) mit 1 Thl. Chlorkalk und mache schliesslich die Mischung mit Ammoniakflüssigkeit (circa 2 Thln.) schwach alkalisch. Durch die Digestion mit Chlorkalk wird etwa vorhandenes Eisenoxydulsalz oxydirt, welches alsdann durch den Ammoniakzusatz als Eisenoxydhydrat abgeschieden wird. Etwa vorhandenes Magnesiumsalz lässt die Pharmacopoe unberücksichtigt! Die so

erhaltene eisenfreie Chlorcalciumlösung werde dann unter Umrühren mit einer Lösung von 65 Thln. zweibasisch phosphorsaurem Natrium (*Natrum phosphoricum*: $Na^2HPO^4 + 12 H^2O$) in 300 Thln. Wasser versetzt, der dadurch entstandene Niederschlag gesammelt, durch Auswaschen von gebildetem Chlornatrium vollständig befreit (Prüfung des Filtrats mit Silberlösung, welche freie Salpetersäure enthält) und schliesslich derselbe bei gelinder Wärme getrocknet. Die aus 20 Thln. kohlensaurem Calcium bereitete Menge Chlorcalcium wird etwas mehr als 20 Thle. officinelles phosphorsaures Calcium liefern.

Da bei dieser Vorschrift das in dem kohlensauren Calcium häufig vorhandene kohlensaure Magnesium unberücksichtigt bleibt, so dürfte es sich mehr empfehlen, zunächst aus jenen 20 Thln. kohlensaurem Calcium, wie S. 492 angegeben, reines Chlorcalcium zu bereiten (entsprechend circa 43 Thln. krystallisirtem Chlorcalcium: $CaCl^2 + 6 H^2O$) und alsdann diese Lösung entweder in eine mit Essigsäure sauer gemachte Lösung von 70 Thln. zweibasisch phosphorsauren Natriums — um reines zweibasisch phosphorsaures Calcium: $CaHPO^4$, zu erzeugen —, oder in eine mit Ammoniak stark alkalisch gemachte Lösung von 50 Thln. zweibasisch phosphorsauren Natriums — um reines dreibasisch phosphorsaures Calcium: $Ca^3(PO^4)^2$, zu bilden — unter Umrühren hineinzugiessen.

Prüfung. Das officinelle phosphorsaure Calcium sei ein blendend weisses, lockeres Pulver, welches in verdünnter Salpetersäure ohne Aufbrausen (kohlensaures Salz) sich vollständig klar löse. Die auf diese Weise aus circa 1 g des Präparates gewonnene Lösung werde durch salpetersaure Silberlösung nur sehr wenig getrübt: Chlorverbindungen, durch salpetersaure Baryumlösung jedoch, selbst bei längerem Stehen, gar nicht verändert: schwefelsaures Salz. Mit Ammoniak und Schwefelammonium versetzt, liefere jene salpetersaure Lösung des phosphorsauren Calciums nur einen rein weissen Niederschlag; eine grünliche Färbung würde auf einen Gehalt an Eisen hinweisen.

Magnesiumverbindungen. Die verdünnte salpetersaure Lösung von circa 1 g des zu prüfenden phosphorsauren Calciums werde zunächst unter Umschütteln mit Ammoniak nahezu neutralisirt, alsdann mit einer Lösung von circa 2 g essigsaurem Natrium und etwas freier Essigsäure in der Kälte versetzt. Zu der klaren Flüssigkeit fügt man sodann oxalsaures Ammonium, bis alles Calcium ausgefällt ist, lässt hierauf die Mischung einige Stunden absetzen, filtrirt schliesslich den Niederschlag ab und macht das Filtrat mit Ammoniak alkalisch. Es trete auch nach mehrstündigem Stehen keine Abscheidung eines körnig-krystallinischen Niederschlages: phosphorsaures Ammonium-Magnesium, ein.

Die phosphorsauren Verbindungen des Baryums und Strontiums gleichen denen des Calciums in der Zusammensetzung und in den Eigenschaften.

Kohlensaure Salze.

Die kohlensauren Salze der alkalischen Erdmetalle: $\overset{II}{M}CO^3$ ($\overset{II}{M} = Ca$, Ba, Sr), werden als in Wasser unlösliche Niederschläge durch Fällung der löslichen Verbindungen derselben mit einem kohlensauren Alkali erhalten:

$$\overset{II}{M}Cl^2 + K^2CO^3 = \overset{II}{M}CO^3 + 2 KCl.$$

Kohlensaures Calcium: $CaCO^3$.

(Ca: 40,0, C: 12,0, O: 48,0) oder (CaO: 56,0, CO^2: 44,0).

Syn.: *Calcaria carbonica praecipitata*, *calcium carbonicum*, kohlensaurer Kalk, Calciumcarbonat.

Vorkommen. Das kohlensaure Calcium findet sich in der Natur in sehr grosser Verbreitung, und zwar kommt es in verschiedener Form und in verschiedenem Grade der Reinheit vor. Im krystallisirten Zustande ist dasselbe dimorph, indem es als Kalkspath im hexagonalen Systeme — meist in Rhomboëdern —, als Arragonit in Formen des rhombischen Systems — gewöhnlich in rhombischen Säulen — krystallisirt. Die durch ihre doppeltbrechenden Eigenschaften, sowie durch Durchsichtigkeit und leichte Spaltbarkeit ausgezeichneten Kalkspathrhomboëder, welche sich in Island finden, bezeichnet man als isländischen Doppelspath.

In körnig-krystallinischem Zustande führt das kohlensaure Calcium den Namen Marmor, in amorphem, derbem oder doch nur höchst undeutlich krystallinischem Zustande die Bezeichnung Kalkstein. Der Kalkstein ist in der Regel durch fremde Beimengungen verunreinigt und besitzt in Folge dessen eine mehr oder minder graue Farbe. Er bildet ebenso wie der Muschelkalk (Kalkstein, der reich an versteinerten Muscheln ist) und die Kreide, welche fast ausschliesslich aus den Schalen untergegangener kleiner Thierchen besteht, ganze Gebirgsmassen. Auch in der Ackererde, sowie in jedem natürlichen Wasser findet sich das kohlensaure Calcium in grösserer oder geringerer Menge. Von dem Wasser wird dasselbe durch die darin vorhandene freie Kohlensäure in Gestalt von saurem kohlensaurem Calcium, welches jedoch bisher im reinen Zustande nicht bekannt ist, gelöst. Entweicht die Kohlensäure, so scheidet sich das kohlensaure Calcium daraus wieder ab. Diesem Umstande verdanken die aus kohlensaurem Calcium im Wesentlichen bestehenden Ablagerungen, wie der Kalktuff, der Sprudelstein, der Tropfstein, der Kalksinter etc. ihren Ursprung.

Als Mergel bezeichnet man einen an kohlensaurem Calcium reichen Thon.

Im Pflanzenreiche findet sich das kohlensaure Calcium stets in der Asche der Pflanzen, meist gebildet durch die Zersetzung organischer Calciumsalze. In einigen Pflanzenarten findet es sich jedoch auch fertig gebildet und zwar theils gelöst, theils als Incrustation.

Auch im thierischen Organismus kommt das kohlensaure Calcium in weiter Verbreitung vor, indem es einen Bestandtheil der Knochen, sowie die Grundsubstanz der Schalen der Eier, der Muscheln, der Schnecken, der Infusorien ausmacht.

Darstellung. Künstlich erhält man das kohlensaure Calcium, wenn man eine Auflösung von reinem Chlorcalcium (siehe S. 492) mit einer wässerigen Lösung von kohlensaurem Natrium oder besser mit einer mit Ammoniakflüssigkeit versetzten Lösung von kohlensaurem Ammonium unter Umrühren bis zur alkalischen Reaction versetzt. Nimmt man die Fällung in der Kälte vor, so entsteht zunächst ein voluminöser Niederschlag von amorphem kohlensaurem Calcium, welcher jedoch nach einiger Zeit dicht und krystallinisch wird, indem er in die rhomboëdrische Form des Kalkspaths übergeht. Giesst man dagegen die Lösungen von Chlorcalcium und kohlensaurem Natrium kochend heiss zusammen, so scheidet sich das kohlensaure Calcium in der Form des Arragonits ab:

$CaCl^2$	+	Na^2CO^3	=	$CaCO^3$	+	$2\,NaCl$
(111)				(100)		
Chlorcalcium		Kohlensaures Natrium		Kohlensaures Calcium		Chlornatrium

Der auf die eine oder die andere Weise erhaltene körnig-krystallinische Niederschlag wird nach dem Absetzen auf einem Filter oder Colatorium gesammelt und so lange mit Wasser ausgewaschen, bis in dem mit Salpetersäure angesäuerten Filtrate durch Silberlösung keine Chlorreaction mehr hervorgerufen wird. Alsdann ist der Niederschlag zu trocknen.

Eigenschaften. Das so bereitete kohlensaure Calcium bildet ein weisses, krystallinisches Pulver, welches unter dem Mikroskope je nach der Art seiner Bereitung in Rhomboëdern (Form des Kalkspaths) oder in rhombischen Prismen (Form des Arragonits) erscheint. Das hexagonale kohlensaure Calcium (Kalkspath) hat ein specifisches Gewicht von 2,7, das rhombische (Arragonit) ein specifisches Gewicht von 2,95. Auch die Härte des Kalkspaths ist eine geringere als die des Arragonits. Bei schwachem Erhitzen trübt sich der Arragonit, dehnt sich blumenkohlartig aus und zerfällt zu einem Pulver, welches aus kleinen Kalkspathrhomboëdern besteht. Geglüht zerfällt das kohlensaure Calcium in Kohlensäureanhydrid und Calciumoxyd (s. S. 496). In reinem Wasser ist das kohlensaure Calcium nahezu unlöslich, löslicher ist es in Wasser, welches freie Kohlensäure oder Ammoniaksalze gelöst enthält. Leicht löslich ist dasselbe unter Entwickelung von Kohlensäureanhydrid in Essigsäure, Salzsäure, Salpetersäure etc.

Ausser dem wasserfreien kohlensauren Calcium: $CaCO^3$, ist noch eine wasserhaltige Verbindung von der Zusammensetzung: $CaCO^3 + 5\,H^2O$, bekannt. Letztere entsteht in spitzen Rhomboëdern, wenn Kalkwasser längere Zeit an der Luft steht oder wenn Kohlensäureanhydrid in Kalkwasser oder in eine Lösung von Zuckerkalk (siehe zweiten organ. Theil) eingeleitet wird. Diese Verbindung: $CaCO^3 + 5\,H^2O$, ist nur wenig beständig, indem sie schon über 19° Wasser verliert, in Folge dessen undurchsichtig wird, und zu einem weissen Pulver zerfällt.

Prüfung. Das reine kohlensaure Calcium sei ein blendend weisses, in verdünnter Essigsäure, Salzsäure oder Salpetersäure vollständig klar lösliches Pulver. 1 bis 2 g desselben einige Zeit mit Wasser (10fache Menge) geschüttelt, geben ein Filtrat, welches weder nach dem Ansäuern mit Salpetersäure, durch

Silberlösung eine Trübung erleidet: Chlorverbindungen —, noch auf Zusatz von Salzsäure und Chlorbaryumlösung, selbst nach längerer Zeit, irgendwie getrübt wird: schwefelsaures Salz. Ein anderer Theil dieses wässerigen Auszuges liefere nach dem Verdampfen auf einem Uhrglase nur einen kaum bemerkbaren Rückstand.

Das bei dem Anschütteln mit Wasser zurückgebliebene kohlensaure Calcium werde sodann in Salzsäure gelöst. Die so gewonnene Lösung werde weder durch Schwefelwasserstoff, noch durch Zusatz von Schwefelammonium verändert: Metalle. Ebensowenig veranlasse ein Zusatz von Kalkwasser bis zur alkalischen Reaction in einer Probe dieser Lösung eine Trübung: Magnesiumverbindungen. Auch werde die salzsaure Lösung des kohlensauren Calciums durch Ammoniakflüssigkeit, welche im Ueberschusse zugefügt ist, nicht getrübt: phosphorsaures Calcium. Ein Zusatz von Schlemmkreide, *Conchae praeparatae* oder *Cornu cervi ustum*, wird sich stets durch die letzten beiden Reactionen erkennen lassen.

Die arzneilich angewendeten präparirten Austerschalen, *Conchae praeparatae*, bestehen zu 96 bis 98 Proc. aus kohlensaurem Calcium, ausserdem enthalten sie noch kleine Mengen von Phosphorsäure und Kieselsäure gebunden an Calcium und Magnesium, sowie stickstoffhaltige, in verdünnten Säuren unlösliche, organische Substanz. Die Austerschalen werden vor ihrer Verwendung zu arzneilichen Zwecken durch Auskochen mit Wasser und Abbürsten zunächst von Unreinigkeiten befreit und dann in ein feines Pulver verwandelt. Unter dem Mikroskope erscheint das Pulver in Gestalt von perlmutterglänzenden, unregelmässigen Flittern.

Auch die Krebssteine, *Lapides cancrorum*, die Knochenschuppe von *Sepia officinalis, Os sepiae*, die Korallen, *Corallia rubra et alba*, die Concretionen des Badeschwammes, *Lapides spongiarum*, bestehen im Wesentlichen aus kohlensaurem Calcium.

Kohlensaures Baryum: $BaCO^3$. Das natürlich als Witherit vorkommende Salz bildet glänzende, rhombische Krystalle, das durch Fällung, ähnlich dem kohlensauren Calcium, bereitete, ein weisses Pulver. In Wasser ist es unlöslich, etwas löslich in kohlensäurehaltigem Wasser. Bei starker Rothgluth verliert das kohlensaure Baryum kein Kohlensäureanhydrid, erst im Knallgasgebläse schmilzt dasselbe und verliert dann seinen Gehalt an letzterem. Das kohlensaure Baryum ist giftig.

Kohlensaures Strontium: $SrCO^3$, findet sich in der Natur in rhombischen Krystallen als Strontianit. In seinen Eigenschaften gleicht das kohlensaure Strontium dem kohlensauren Baryum.

Kieselsaure Salze.

Die Verbindungen der alkalischen Erdmetalle mit der Kieselsäure: $\overset{II}{M}SiO^3$, ($\overset{II}{M}$ = Ca, Ba, Sr) werden als amorphe gallertartige Niederschläge erzeugt durch Zusammenbringen einer Lösung von kieselsaurem Natrium mit den entsprechenden Chlorverbindungen.

Kieselsaures Calcium: $CaSiO^3$, findet sich in der Natur krystallinisch als Wollastonit, sowie in Verbindung mit anderen Silicaten (Granat, Glimmer etc).

Glas. Das Glas ist ein amorphes Gemenge verschiedener Silicate, unter denen Calciumsilicat neben Kalium- oder Natriumsilicat den Hauptbestandtheil bildet. Das Glas wird bereitet durch Zusammenschmelzen von Kieselsäure (Sand) mit kohlensaurem Calcium, kohlensaurem Natrium oder kohlensaurem Kalium. Letzteres geschieht in grossen, feuerfesten Tiegeln — Glashäfen. Die Eigenschaften des Glases sind je nach seiner Zusammensetzung verschiedene. Das aus Kalium-Calciumsilicat bestehende böhmische Glas ist vollkommen farblos und zeichnet sich durch Schwerschmelzbarkeit, sowie durch Härte und Widerstandsfähigkeit aus. Das französische Glas, Fensterglas, welches Natrium-Calciumsilicat enthält, ist bei Weitem leichter schmelzbar als das böhmische Glas und besitzt eine geringere Härte als dieses. Aus französischem Glase sind meist die gewöhnlichen Trinkgefässe, die chemischen Geräthschaften etc. gefertigt. Das zu optischen Zwecken verwendete Crownglas besteht ebenfalls aus Natrium-Calciumsilicat. Das durch seine stark lichtbrechenden Eigenschaften und sein hohes specifisches Gewicht ausgezeichnete Flintglas besteht aus Kalium-Bleisilicat. Dasselbe gilt vom Strass, welcher zur Herstellung imitirter Edelsteine benutzt wird. Das gewöhnliche, zur Herstellung von Flaschen etc. benutzte Glas enthält ausser Aluminium-, Calcium- und Alkalisilicat meist noch Eisensilicat, welches demselben eine röthlichgelbe oder grüne Farbe ertheilt.

Durch Zusatz kleiner Mengen von Mangansuperoxyd, welches wie alle Mangansalze das Glas an und für sich violett färben würde, kann die grüne Färbung des Glases aufgehoben werden. Die farbigen Gläser werden überhaupt durch Zusatz von Metalloxyden zu der geschmolzenen Glasmasse erzeugt. So färbt Eisenoxydul dieselbe grün, Eisenoxyd gelbroth, Manganoxyd amethystfarben, Kobaltoxyd blau, Gold- und Kupferoxydul roth etc. Das undurchsichtige Milchglas wird durch Zusatz von phosphorsaurem Calcium oder von Zinnoxyd hergestellt.

Das sogenannte Hartglas, welches einen raschen Temperaturwechsel verträgt, ohne dabei wie das gewöhnliche Glas leicht zu zerspringen, wird durch sorgfältiges, langsames Abkühlen des heissen Glases in heissen Oel- oder Paraffinbädern erzeugt.

Schwefelverbindungen.

Die Einfach-Schwefelverbindungen der alkalischen Erdmetalle: $\overset{II}{M}S$, ($\overset{II}{M}$ = Ca, Ba, Sr) werden neben Kohlenoxyd gebildet bei dem Glühen eines sehr innigen Gemisches aus den betreffenden schwefelsauren Salzen und Kohle:

$$\overset{II}{M}SO^4 + 4C = \overset{II}{M}S + 4CO.$$

Mit Wasser zusammengebracht, verwandeln sich dieselben in ein Gemenge von Hydroxyd und Sulfhydrat:

$$2\overset{II}{M}S + 2H^2O = \overset{II}{M}(OH)^2 + \overset{II}{M}(SH)^2.$$

Die Fünffach-Schwefelverbindungen der alkalischen Erdmetalle: $\overset{II}{M}S^5$, werden beim Kochen der Hydroxyde mit Schwefel, neben unterschwefligsaurem Salz, gebildet (s. S. 133):

$$3\overset{II}{M}(OH)^2 + 12S = 2\overset{II}{M}S^5 + \overset{II}{M}S^2O^3 + 3H^2O.$$

Schwefelcalcium: CaS.

(Ca: 55,55, S: 44,45.)

Syn.: *Calcium sulfuratum, calcaria sulfurata, hepar calcis, hepar sulfuris calcareum,* Kalkschwefelleber.

Darstellung. 3 Thle. fein gemahlener, gebrannter Gyps werden mit 1 Thl. fein gepulverter Holzkohle oder besser mit 1 Thl. Kienruss innig gemischt und in einem bedeckten hessischen Tiegel 1 bis 2 Stunden anfangs gelinde, dann stark geglüht, bis die Masse weiss geworden ist:

$CaSO^4$	+	$4C$	=	CaS	+	$4CO$
Schwefelsaures Calcium		Kohle		Schwefelcalcium		Kohlenoxyd

Früher pflegte man das Schwefelcalcium auch durch Glühen eines innigen Gemenges von 2 Thln. Calciumhydroxyd (Aetzkalk, welchen man durch Befeuchten mit einem halben Theile Wasser zu Pulver hat zerfallen lassen) und 1 Thl. Schwefel unter einer Decke von Calciumhydroxyd zu bereiten. Es resultirt so ein Gemisch aus Einfach-Schwefelcalcium und schwefelsaurem Calcium, dem unter Umständen auch kleine Mengen von mehrfach Schwefelcalcium beigemengt sind. Ein auf diese Weise dargestelltes Präparat war früher als Kalkschwefelleber, *Hepar calcis,* im Gebrauche:

$4Ca(OH)^2$	+	$4S$	=	$3CaS$	+	$CaSO^4$	+	$4H^2O$
Calciumhydroxyd		Schwefel		Schwefelcalcium		Schwefelsaures Calcium		Wasser

Eigenschaften. Das Schwefelcalcium: CaS, bildet ein grauweisses oder röthlich weisses Pulver, welches schwach nach Schwefelwasserstoff riecht. In Wasser ist dasselbe nur schwer löslich; dabei erleidet es eine Zersetzung in Calciumsulfhydrat und Calciumhydroxyd:

$2CaS$	+	$2H^2O$	=	$Ca(OH)^2$	+	$Ca(SH)^2$
Schwefelcalcium		Wasser		Calciumhydroxyd		Calciumsulfhydrat

Calciumsulfhydrat: $Ca(SH)^2$, wird erhalten durch Sättigen von Kalkmilch mit Schwefelwasserstoff:

$Ca(OH)^2$	+	$2H^2S$	=	$Ca(SH)^2$	+	$2H^2O$
Calciumhydroxyd		Schwefelwasserstoff		Calciumsulfhydrat		Wasser

Das Calciumsulfhydrat dient als Enthaarungsmittel; es ist der wirksame Bestandtheil des sogenannten Rhusma, welches durch Vermischen

von Dreifach-Schwefelarsen (Auripigment), Aetzkalk und Wasser bereitet wird:

$$3\,Ca(OH)^2 + 2\,As^2S^3 = 3\,Ca(SH)^2 + 2\,As^2O^3$$

Calcium-hydroxyd — Auripigment — Calcium-sulfhydrat — Arsenigsäure-anhydrid

Das Arsenigsäureanhydrid wird von dem überschüssigen Calciumhydroxyd als arsenigsaures Calcium gebunden.

Blei, Pb.

Atomgewicht 207, zwei- und vierwerthig.

Das Blei — *Plumbum* — zeigt in einzelnen seiner Verbindungen eine gewisse Aehnlichkeit mit denen der Metalle der alkalischen Erden. So ist z. B. das schwefelsaure Blei isomorph mit dem schwefelsauren Baryum und Strontium, das kohlensaure Blei isomorph mit dem Arragonit. Beide Verbindungen sind ebenso wie die entsprechenden der alkalischen Erdmetalle nahezu unlöslich in Wasser. Die Haloidverbindungen des Bleies sind jedoch zum Unterschiede von denen der alkalischen Erdmetalle in Wasser schwer löslich, auch zeigt das Bleioxyd nur eine sehr schwache alkalische Reaction, während die Oxyde des Calciums, Baryums und Strontiums stark alkalisch reagiren.

Geschichtliches. Das metallische Blei ist bereits seit den frühesten Zeiten bekannt.

Vorkommen. Das Blei findet sich in der Natur in ziemlicher Verbreitung, jedoch selten im gediegenen Zustande. Das wichtigste und in grösster Menge vorkommende Bleierz ist das Schwefelblei: PbS, welches sowohl rein als Bleiglanz, als auch in Verbindung mit anderen Schwefelmetallen sich findet. Seltener sind die salzartigen Verbindungen des Bleies: schwefelsaures Blei oder Vitriolbleierz: $PbSO^4$; kohlensaures Blei oder Weissbleierz: $PbCO^3$; chromsaures Blei oder Rothbleierz: $PbCrO^4$, molybdänsaures Blei oder Gelbbleierz: $PbMoO^4$; wolframsaures Blei oder Scheelbleierz: $PbWoO^4$; phosphorsaures Blei oder Braun- oder Grünbleierz: $3[Pb^3(PO^4)^2] + PbCl^2$.

Gewinnung. Zur hüttenmännischen Gewinnung des Bleies dient fast ausschliesslich der Bleiglanz.

a. Niederschlagarbeit. Der von Gangart möglichst befreite Bleiglanz wird im zerkleinerten Zustande in Schachtöfen mit metallischem Eisen (Eisengranalien: Roheisen, welches durch Eingiessen in Wasser gekörnt ist) und Eisenfrischschlacken (s. Eisen) niedergeschmolzen:

$$PbS + Fe = FeS + Pb$$

Schwefelblei — Eisen — Schwefeleisen — Blei

Das durch diesen Process gebildete metallische Blei sammelt sich am Boden des Schachtofens an, darüber ist der sogenannte Bleistein, der im Wesent-

lichen aus Schwefeleisen und Schwefelblei besteht und hierüber die Schlacke gelagert. Der Bleistein wird behufs weiterer Gewinnung des noch darin befindlichen Bleies geröstet und alsdann nochmals in obiger Weise niedergeschmolzen.

b. Röstarbeit. Nach diesem zweiten, in der Technik am meisten angewendeten Verfahren röstet man den Bleiglanz zunächst, bis das Erz durch Aufnahme von Sauerstoff theilweise in Bleioxyd und schwefelsaures Blei übergeführt ist. Die so erhaltene, stets noch unzersetztes Schwefelblei enthaltende Masse, wird alsdann entweder in Schachtöfen niedergeschmolzen oder in Flammenöfen geschmolzen. Bleioxyd, Schwefelblei und schwefelsaures Blei wirken hierbei derartig auf einander ein, dass metallisches Blei gebildet wird und Schwefligsäureanhydrid entweicht:

$2PbO$	+	PbS	=	$3Pb$	+	SO^2
Bleioxyd		Schwefelblei		Blei		Schwefligsäure-anhydrid
$PbSO^4$	+	PbS	=	$2Pb$	+	$2SO^2$
Schwefelsaures Blei		Schwefelblei		Blei		Schwefligsäure-anhydrid

Das auf die eine oder andere Art gewonnene Blei enthält meistens kleine Mengen von Silber und sucht man daher letzteres durch einen auf sogenannten Treibheerden ausgeführten Oxydationsprocess daraus zu gewinnen (s. Silber). Das hierbei erhaltene Bleioxyd — Bleiglätte — wird alsdann durch Reduction mit Kohle wieder in metallisches Blei verwandelt.

Chemisch rein wird das Blei durch Reduction von reinem Bleioxyd mit Kohle oder durch allmäliges Erhitzen von oxalsaurem Blei im Kohletiegel (hessischer Tiegel, mit einer Masse aus Kohle und Dextrin ausgekleidet) erhalten.

Eigenschaften. Das Blei ist ein bläulich graues, stark glänzendes, sehr weiches, dehnbares Metall. Es lässt sich in Folge letzterer Eigenschaft leicht mit dem Messer schneiden, färbt auf Papier mit grauem Striche ab und lässt sich in dünne Blättchen und in feinen Draht verwandeln. Die Festigkeit desselben ist jedoch nur eine sehr geringe. Das Blei schmilzt bei 325⁰ und hat ein specifisches Gewicht von 11,37. Bei heftigem Rothglühen fängt es an zu verdampfen; bei Weissgluth kommt es ins Kochen, ohne jedoch sich destilliren zu lassen. Lässt man das geschmolzene Blei langsam erkalten, so krystallisirt es in regelmässigen Octaëdern. In trockner reiner Luft wird das Blei nicht verändert; an feuchter Luft verliert es schnell seinen Glanz, indem es sich mit einer dünnen grauen Schicht von Bleioxydul: Pb^2O, überzieht. Bei Luftzutritt geschmolzen, oxydirt es sich noch rascher und verwandelt sich zunächst in ein graugelbes Pulver, die Bleiasche, ein Gemenge von Bleioxydul: Pb^2O, und Bleioxyd: PbO, welches bei fortgesetztem Erhitzen vollständig in Bleioxyd, Bleiglätte, übergeht.

Von reinem, vollkommen luftfreiem Wasser wird das Blei nicht verändert; ist das Wasser jedoch lufthaltig, so wird das Blei langsam in Bleihydroxyd: $Pb(OH)^2$, verwandelt, welches sich theilweise in dem Wasser löst und dasselbe somit bleihaltig macht. Destillirtes Wasser, Regenwasser und anderes weiches Wasser nehmen daher bei der Aufbewahrung

in Bleigefässen, oder beim Hindurchleiten durch bleierne Röhren, leicht Blei auf. Ist das Wasser dagegen luft- und kohlensäurchaltig, oder enthält dasselbe Salze gelöst (kohlensaure, schwefelsaure Salze und Chlorverbindungen), wie z. B. das Brunnenwasser, so nimmt es kein Blei auf, da die gelöste Kohlensäure, bezüglich die vorhandenen Salze die Oxydation und Lösung des Bleies verhindern, indem in den Bleiröhren oder Bleigefässen, mit denen derartiges Wasser in längere Berührung kommt, sich ein dünner Ueberzug von basisch kohlensaurem und schwefelsaurem Blei bildet, der das Metall vor weiterer Einwirkung schützt.

Salzsäure und Schwefelsäure greifen selbst in der Wärme das Blei in festen Massen (Bleiplatten) nur wenig an, weil das entstehende schwer lösliche Chlorblei und schwefelsaure Blei einen festsitzenden, das übrige Metall vor weiterer Einwirkung schützenden Ueberzug bildet. Fein vertheiltes Blei wird jedoch von diesen Säuren in die entsprechenden Salze verwandelt. Leicht löslich ist das Blei in verdünnter Salpetersäure, welche es in salpetersaures Blei: $Pb(NO^3)^2$, verwandelt. Bei Zutritt der Luft wird das Blei auch von schwachen Säuren, z. B. Essigsäure, gelöst.

Aus den Salzlösungen wird das Blei durch metallisches Eisen oder Zink als Metall in glänzenden, krystallinischen, oft baumähnlich zusammenhängenden und verzweigten Blättchen abgeschieden — Bleibaum.

In seinen Salzen, welche giftig sind, tritt das Blei als zweiwerthiges Element auf. Dieselben sind farblos, wenn die betreffende Säure ungefärbt ist. Sie sind nicht flüchtig und zeichnen sich durch ein hohes specifisches Gewicht aus. Die löslichen Salze des Bleies — das salpetersaure und das essigsaure Blei — röthen Lackmus. Die meisten Bleisalze sind in Wasser schwer- oder unlöslich.

Erkennung. Alle Bleisalze liefern beim Erhitzen auf der Kohle mittelst der reducirenden Löthrohrflamme sowohl für sich, als auch gemischt mit wasserfreiem kohlensaurem Natrium, glänzende Metallkügelchen, die sich ausplatten lassen. Zugleich bildet sich auf der Kohle ein gelber Beschlag von Bleioxyd. Durch Schwefelwasserstoff (in neutraler und in saurer Lösung) und Schwefelammonium werden die Bleisalze als schwarzes, in verdünnten Säuren und in Schwefelalkalien unlösliches, in warmer Salpetersäure lösliches Schwefelblei: PbS, gefällt. Unlösliche Bleisalze werden durch Digestion mit Schwefelammonium in Schwefelblei verwandelt. In verdünnten, Salzsäure enthaltenden Bleisalzlösungen wird durch Schwefelwasserstoff zunächst ein rother Niederschlag von Bleisulfochlorid: Pb^2SCl^2, erzeugt, der jedoch bei weiterer Einwirkung von Schwefelwasserstoff sich in schwarzes Schwefelblei verwandelt. Das Blei wird ferner aus den neutralen oder den sauren Lösungen seiner Salze durch Schwefelsäure und lösliche schwefelsaure Salze als schwefelsaures Blei: $PbSO^4$, gefällt, welches in Wasser und in verdünnten Säuren schwer löslich, in Aetznatron oder Aetzkali, sowie in weinsaurem Ammonium, bei Gegenwart von überschüssigem Ammoniak, leicht löslich ist. Durch

Digestion mit kohlensaurem Ammonium oder mit saurem kohlensaurem Natrium wird das schwefelsaure Blei leicht in kohlensaures Blei übergeführt, welches nach sorgfältigem Auswaschen sich dann leicht in verdünnter Salpetersäure oder Essigsäure löst.

Salzsäure und lösliche Chlormetalle fällen aus nicht zu verdünnten Bleisalzlösungen weisses, krystallinisches Chlorblei: $PbCl^2$, welches schwer in kaltem Wasser, leichter in heissem Wasser oder in Salzsäure löslich ist. In sehr verdünnten Bleisalzlösungen entsteht durch Salzsäure und lösliche Chlormetalle keine Fällung.

Jodkalium fällt gelbes, in heissem Wasser und in Essigsäure lösliches Jodblei: PbJ^2. Chromsaures Kalium (gelbes und rothes) erzeugt einen gelben Niederschlag von chromsaurem Blei: $PbCrO^4$, unlöslich in Essigsäure, schwer löslich in verdünnter Salpetersäure, leicht löslich in Kalium- oder Natriumhydroxyd, daraus durch Essigsäure wieder fällbar.

Kalium- und Natriumhydroxyd bewirken einen weissen, in einem Ueberschusse des Fällungsmittels löslichen Niederschlag von Bleihydroxyd: $Pb(OH)^2$. Ammoniakflüssigkeit fällt weisses, basisches Bleisalz, aus essigsaurer Lösung erst nach einiger Zeit.

Lösliche kohlensaure, phosphorsaure, oxalsaure und arsensaure Salze fällen Bleisalze in Gestalt der entsprechenden Verbindungen, welche alle in überschüssigem Aetzkali löslich sind.

Quantitative Bestimmung des Bleies. Die quantitative Bestimmung des Bleies geschieht gewöhnlich in Gestalt von schwefelsaurem Blei. Zu diesem Behufe versetzt man die nicht zu verdünnte Auflösung des zu bestimmenden Bleisalzes mit mässig verdünnter reiner Schwefelsäure im geringen Ueberschusse, fügt ein gleiches Volum Alkohol zu, lässt absetzen, filtrirt den Niederschlag durch ein gewogenes Filter (siehe S. 193) ab, wäscht ihn mit einem Gemische von Wasser und Alkohol zu gleichen Theilen aus, trocknet bei 100^0 bis zum constanten Gewichte und wägt denselben. An Stelle eines gewogenen Filters lässt sich auch zum Sammeln des schwefelsauren Bleiniederschlages ein gewöhnliches Filter verwenden. Letzteres ist dann vor der Wägung in der Platinspirale zu verbrennen, die Asche desselben in einen gewogenen Porcellantiegel zu schütten, mit 1 bis 2 Tropfen Salpetersäure zu erwärmen, dann 1 bis 2 Tropfen verdünnter Schwefelsäure zuzufügen, die Flüssigkeit zu verdampfen und der Rückstand schwach zu glühen, um das durch das Einäschern etwa reducirte Blei wieder in schwefelsaures Blei zu verwandeln. Schliesslich fügt man die ganze Menge des schwefelsauren Bleies zu und erhitzt bis zur anfangenden Rothgluth.

Hat man das zu bestimmende Bleisalz zuvor in einer Säure (Salpetersäure) lösen müssen, so dampft man die Lösung nach Zusatz der zur Fällung genügenden Menge Schwefelsäure auf ein kleines Volum ein, nimmt mit wenig Wasser auf und setzt dann ein gleiches Volum Alkohol zu.

Die Berechnung geschieht nach dem Ansatze:

$$\underset{(303)}{PbSO^4} : \underset{(207)}{Pb} = \text{gefundene Menge } PbSO^4 : x.$$

Im Falle, dass ein Zusatz von Alkohol bei der Fällung des Bleies als schwefelsaures Blei nicht angeht, fällt man das Blei zunächst aus nicht zu

saurer Lösung vollständig durch Schwefelwasserstoff aus, sammelt das so gebildete Schwefelblei auf einem Filter, wäscht es mit Schwefelwasserstoff haltigem Wasser aus und glüht den getrockneten Niederschlag, nachdem man das Filter verbrannt und etwas Schwefelpulver darüber gestreut hat, im Wasserstoffstrome bei ziemlich starker Rothgluth (siehe S. 201). Man lässt hierauf im Wasserstoffstrome erkalten und wiederholt die Operation so oft, bis das restirende Schwefelblei: PbS, constantes Gewicht besitzt.

Das getrocknete Schwefelblei kann auch durch Digestion mit rauchender Salpetersäure, nachdem es mit der Filterasche in ein Becherglas gebracht ist, in schwefelsaures Blei verwandelt und nach Zusatz einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure, wie oben erörtert, als solches bestimmt werden.

Aus den meisten Bleiverbindungen lässt sich auch das Blei durch Schmelzen mit der 4- bis 5 fachen Menge Cyankalium in einem gut glasirten Porcellantiegel als Metall abscheiden und dieses sich durch Sammeln auf einem gewogenen Filter bestimmen. Das metallische Blei ist zuerst mit Wasser, dann mit verdünntem und schliesslich mit reinem Alkohol auszuwaschen.

Ausmittelung des Bleies bei Gegenwart von organischen Substanzen (Gerichtliche Fälle etc.).

Ist die Menge des organischen Beiwerks, in dem das Blei nachgewiesen werden soll, nicht allzu beträchtlich, so glüht man die getrocknete Masse zunächst in einem bedeckten Porcellantiegel bis zur vollständigen Verkohlung, öffnet dann den Tiegel und rührt mit einem blanken Eisendrahte um, damit die Kohle noch möglichst verglimme. Der Rückstand, welcher das Blei theilweise als Metall — Bleikörner — theilweise als Oxyd enthält, wird mit verdünnter Salpetersäure längere Zeit digerirt und die so erhaltene Lösung alsdann nach dem Filtriren und Eindampfen weiter zur Prüfung auf Blei verwendet.

Ist das Untersuchungsobject voluminöser Natur, so zerstört man geeigneter die organische Substanz durch Oxydation mittelst Salzsäure und chlorsaurem Kalium (siehe S. 287) und filtrirt die Lösung kochend heiss, um das gebildete Chlorblei in Lösung zu halten. Ist das Blei nicht in zu geringer Menge vorhanden, so wird sich meist beim Erkalten des Filtrats schon etwas Chlorblei in glänzenden, schweren Nadeln abscheiden, welche man dann direct nach dem Abfiltriren zur weiteren Prüfung auf Blei benutzen kann (Erzeugung von Metallkörnern; Prüfung der wässerigen Lösung derselben mit Reagentien). Aus der klaren, nicht zu sauren Lösung scheidet man das Blei zunächst durch Sättigung der Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffgas und Stehenlassen während 24 Stunden vollständig als Schwefelblei ab, sammelt dies auf einem kleinen Filter, wäscht es mit Schwefelwasserstoff haltigem Wasser gut aus, bringt es mit dem Filter in ein Becherglas (bei grösseren Mengen von Schwefelblei kann dasselbe durch Abspritzen leicht vom Filter getrennt und in verdünnter heisser Salpetersäure, behufs weiterer Prüfung, gelöst werden), übergiesst es tropfenweise mit rauchender Salpetersäure, digerirt damit einige Zeit, dampft nach Zusatz von etwas Schwefelsäure die Mischung auf ein ganz kleines Volum ein, nimmt mit wenig Wasser den Rückstand auf und setzt das doppelte Volum Alkohol zu. Das auf diese Weise abgeschiedene schwefelsaure Blei ist nach dem Absetzen auf einem kleinen Filter zu sammeln, mit Alkohol und Wasser zu gleichen Theilen auszuwaschen und dann einige Stunden mit concentrirter kohlensaurer Ammoniumlösung zu digeriren, um es in kohlensaures Blei überzuführen. Letzteres ist alsdann abzufiltriren, durch Auswaschen mit Wasser vollständig von gebildetem schwefelsaurem Ammonium zu befreien und schliesslich in wenig verdünnter Salpetersäure aufzulösen. Die so erhaltene Lösung

von salpetersaurem Blei benutzt man alsdann, nachdem man sie durch Eindampfen zur Trockne von freier Salpetersäure befreit hat, zu weiteren Reactionen auf Blei: Fällung mit Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium, verdünnter Schwefelsäure, chromsaurem Kalium, Kaliumhydroxyd, Zink, Jodkalium etc., wie oben erörtert.

Nachweis des Bleies im Wasser. Um Blei im Trinkwasser nachzuweisen, dampft man 1 bis 10 Liter desselben unter Zusatz von 2 bis 20 Tropfen Salpetersäure in einer gut glasirten, bleifreien Porcellanschale im Wasserbade zur Trockne ein, nimmt den Rückstand mit wenig Wasser und einigen Tropfen Salpetersäure auf und sättigt die klare Lösung mit Schwefelwasserstoffgas. Eine schwarzbraune Fällung oder Trübung, welche namentlich dann hervortritt, wenn das die zu prüfende Flüssigkeit enthaltende Gefäss (Cylinder) auf ein weisses Papier gesetzt wird und man durch die Flüssigkeitsschicht hindurchsieht, weist auf die Anwesenheit des Bleies hin. Der aus Schwefelblei bestehende Niederschlag ist eventuell, wie oben erörtert, weiter auf Blei zu prüfen.

Im Weine. Das Blei kann hierin entweder durch directe Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf den mit Salzsäure angesäuerten Wein, an der Bildung von Schwefelblei (schwarzbraune Färbung oder Fällung) erkannt werden, oder man dampft denselben (100 bis 500 ccm) mit einigen Tropfen Salpetersäure zur Trockne ein, verkohlt den Rückstand in einem Porcellantiegel (s. oben) und zieht durch Digestion mit verdünnter Salpetersäure aus dem Rückstande das Blei aus.

Im Oele. Dasselbe (100 g) werde mit einem gleichen Volumen Wasser, welches mit Salzsäure sauer gemacht ist, in der Wärme längere Zeit geschüttelt und die klare wässerige Lösung dann durch Sättigung mit Schwefelwasserstoff auf Blei geprüft.

In der Glasur von Töpfen und Geschirren. Um bleihaltige Glasuren zu erkennen, füllt man die betreffenden Gefässe $\frac{1}{2}$ bis $\frac{2}{3}$ mit verdünnter Salpetersäure an, dampft zur Trockne ein, nimmt den Rückstand mit wenig Wasser, dem einige Tropfen Salpetersäure zugesetzt sind, auf und prüft die klare Flüssigkeit zunächst durch Sättigung mit Schwefelwasserstoff. Eine Braunfärbung deutet auf einen Bleigehalt hin (s. Thonwaaren).

An Stelle der Salpetersäure kann man auch in den betreffenden Gefässen eine Lösung von 2 Thln. Kochsalz in 60 Thln. Wasser und 2 Thln. 30procentiger Essigsäure (*Acetum concentratum*) auf ein kleines Volum eindampfen und dann die rückständige Flüssigkeit ebenfalls mit Schwefelwasserstoff prüfen.

Bleihaltige Farben werden erkannt durch die Schwärzung, welche sie beim Betupfen mit starkem Schwefelwasserstoffwasser und mit Schwefelammonium erleiden, sowie durch die Metallkörner, welche sie beim Erhitzen auf der Kohle in der reducirenden Löthrohrflamme liefern.

Das Blei findet technisch eine ausgedehnte Verwendung zur Herstellung von Röhren, Platten und Geräthschaften. Eine Legirung mit Antimon findet als Hartblei zur Herstellung von Lettern etc. Anwendung. Das zur Fabrikation von Schrot gebrauchte Blei enthält Arsen.

Verbindungen des Bleies.

Haloidverbindungen.

Das Blei vereinigt sich nur mit je zwei Atomen der Haloide: Chlor, Brom, Jod und Fluor zu beständigen Verbindungen. Haloidverbindungen, die auf ein Atom Blei vier Atome Haloid enthalten, sind bis jetzt nicht mit Sicherheit bekannt.

Chlorblei, Bleichlorid: $PbCl^2$, findet sich natürlich in kleinen nadelförmigen Krystallen als Cotunnit in den Spalten des Vesuvs. Künstlich wird dasselbe erhalten durch Kochen von fein vertheiltem Blei oder Bleioxyd mit Salzsäure oder durch Zusatz von Salzsäure oder von einem löslichen Chlormetalle zu der concentrirten wässerigen Lösung eines Bleisalzes (essigsaures Blei). In kaltem Wasser ist das Chlorblei schwer löslich, leichter in kochendem Wasser, woraus es beim Erkalten in farblosen, glänzenden Nadeln krystallisirt. Erhitzt schmilzt das Chlorblei und erstarrt beim Erkalten zu einer hornartigen Masse. Das Chlorblei vereinigt sich mit Bleioxyd in mehreren Verhältnissen zu basischen Salzen (Oxychloriden), von denen einige als Malerfarbe dienen. So z. B. das Casseler Gelb, welches durch Erhitzen von Bleioxyd mit Salmiak bereitet wird.

Bromblei: $PbBr^2$, gleicht dem Chlorblei.

Jodblei: PbJ^2.

(Pb: 44,90, J: 55,10.)

Syn.: *Plumbum jodatum,* Bleijodid.

Darstellung. In eine Auflösung von 1 Thl. salpetersaurem Blei in 20 Thln. Wasser giesse man unter Umrühren eine Lösung von 1 Thl. Jodkalium in 10 Thln. Wasser:

$$Pb(NO^3)^2 + 2KJ = PbJ^2 + 2KNO^3$$

$Pb(NO^3)^2$	$2KJ$	PbJ^2	$2KNO^3$
Salpetersaures Blei	Jodkalium	Jodblei	Salpetersaures Kalium
(331)	(332)	(461)	

Der Niederschlag ist auf einem Filter zu sammeln, mit kaltem, destillirtem Wasser gut auszuwaschen und bei mässiger Wärme zu trocknen. An Stelle des salpetersauren Bleies kann man auch essigsaures Blei zur Darstellung von Jodblei verwenden, indem man 9 Thle. davon in 90 Thln. Wasser löst und diese Flüssigkeit in eine Lösung von 8 Thln. Jodkalium in 80 Thln. Wasser unter Umrühren eingiesst. Man erleidet jedoch hierbei einen Verlust an Jodblei, indem ein Theil desselben durch das gebildete essigsaure Kalium in Lösung gehalten wird.

Eigenschaften. Das Jodblei bildet ein citronengelbes Pulver, welches in kaltem Wasser fast unlöslich (1 : 1300), in heissem Wasser schwer löslich (1 : 200) ist. Aus heisser wässeriger Lösung oder aus

einer Lösung in heisser verdünnter Essigsäure krystallisirt das Jodblei in schönen goldgelben, glänzenden Blättchen aus. Beim Erhitzen färbt sich das Jodblei zunächst dunkler, um schliesslich bei höherer Temperatur, unter Entwickelung von Joddämpfen, zu schmelzen.

Sauerstoff- und Sauerstoff-Wasserstoffverbindungen des Bleies.

Das Blei verbindet sich mit dem Sauerstoff in mehreren Verhältnissen:

Pb^2O : Bleisuboxyd oder Bleioxydul,
PbO : Bleioxyd,
Pb^2O^3: Bleisesquioxyd,
PbO^2 : Bleisuperoxyd.

Eine weitere Sauerstoffverbindung des Bleies ist die Mennige: Pb^3O^4, welche man jedoch als eine Verbindung von Bleisuperoxyd mit Bleioxyd oder von Bleisesquioxyd mit Bleioxyd auffassen kann.

Von Sauerstoff-Wasserstoffverbindungen des Bleies ist bisher nur eine mit Sicherheit bekannt:

$Pb(OH)^2$: Bleihydroxyd.

Bleisuboxyd, Bleioxydul: Pb^2O. Das Bleisuboxyd entsteht als ein dunkelgraues Pulver, wenn Blei bei niederer Temperatur an der Luft geschmolzen wird. Rein wird dasselbe als ein schwarzes Pulver durch Erhitzen von oxalsaurem Blei auf etwa 300⁰ erhalten. Bei Luftabschluss erhitzt, zerfällt das Bleisuboxyd in Bleioxyd und Blei, bei Luftzutritt erhitzt, geht es in Bleioxyd vollständig über.

Bleioxyd: PbO.

(Pb: 92,82, O: 7,18.)

Syn.: *Plumbum oxydatum, lithargyrum*, Bleiglätte, Silberglätte, Goldglätte, Glätte, Massicot.

Geschichtliches. Das Bleioxyd war ebenso wie das metallische Blei bereits im Alterthume bekannt, wurde jedoch kaum von anderen Bleiverbindungen unterschieden.

Das Bleioxyd findet in zweierlei Gestalt eine Anwendung, entweder als Massicot (gelbes, ungeschmolzenes Bleioxyd) oder als Bleiglätte, *Lithargyrum* (rothgelbes, geschmolzenes Bleioxyd).

Darstellung. a. Massicot. Das gelbe, als Malerfarbe verwendete Bleioxyd wird durch vorsichtiges Erhitzen von kohlensaurem oder von salpetersaurem Blei erhalten.

b. Bleiglätte, *Lithargyrum*. Die Bleiglätte wird als Nebenproduct in grossen Mengen bei der Gewinnung des Silbers aus silberhaltigem Blei ge-

34*

wonnen (s. Silber), indem hierbei das geschmolzene Blei auf flachen Herden — Treibherden — durch einen heissen Luftstrom oxydirt wird. Zunächst wird hierbei ein grauschwarz gefärbtes Product — durch Kupferoxyd und Oxyde anderer Metalle gefärbt — erzielt, welches so lange entfernt wird, bis die helle Farbe der gebildeten Bleiglätte eine genügende Reinheit derselben anzeigt. Alsdann sammelt man die abfliessenden Massen und pulvert und schlämmt sie nach dem Erkalten.

Eigenschaften. Das Bleioxyd ist ein gelbes oder gelbrothes, schweres Pulver, welches beim Erwärmen eine braunrothe Färbung annimmt. Bei stärkerem Erhitzen schmilzt es und erstarrt beim Erkalten zu einer blättrig-krystallinischen, aus glänzenden, rhombischen, meist blättrigen Krystallen bestehenden Masse. Das specifische Gewicht der Bleiglätte schwankt zwischen 9,2 und 9,3. In Wasser ist das Bleioxyd nur sehr wenig löslich, ertheilt jedoch demselben eine alkalische Reaction. In Essigsäure und in verdünnter Salpetersäure ist das Bleioxyd leicht löslich, ebenso in Kalium- und Natriumhydroxydlösung. Beim Aufbewahren nimmt es aus der Luft Kohlensäureanhydrid auf, das Präparat ist daher in wohl verschlossenen Gefässen aufzubewahren.

Die Bleiglätte dient zur Herstellung von Krystallglas, von Oelfirnissen, von Bleipflaster, zur Glasur von Thonwaaren etc.

Prüfung. Eine Probe der Bleiglätte löse sich beim allmäligen Eintragen in ein erwärmtes Gemisch gleicher Theile Salpetersäure und Wasser ohne, oder doch nur mit kaum bemerkbarem Aufbrausen: kohlensaures Blei —, vollständig oder doch fast vollständig auf: Sand, Eisenoxyd, schwefelsaures Blei, Bleisuperoxyd. Ein brauner, auf Zusatz von etwas Oxalsäure verschwindender, unlöslicher Rückstand weist auf die Anwesenheit von Mennige hin.

Zink, Eisen, Calciumverbindungen. Die auf diese Weise gewonnene salpetersaure Lösung werde, nachdem sie nach der Verdünnung mit Wasser, durch Schwefelwasserstoff von Blei befreit worden ist, auf Zusatz von Ammoniak kaum verändert: Eisen, Zink —, ebensowenig veranlasse ein Zusatz von kohlensaurer Natriumlösung eine Trübung oder Fällung: Calciumverbindungen.

Kupfer. Ein anderer Theil der salpetersauren Lösung liefere nach dem Uebersättigen mit Ammoniak kein blaugefärbtes Filtrat, ebensowenig werde durch Digestion einer Probe der fraglichen Bleiglätte (etwa 5 g) mit Ammoniakflüssigkeit oder kohlensaurer Ammoniumlösung eine blaugefärbte Lösung erzielt.

Metallisches Blei. Einige Gramme der zu prüfenden Bleiglätte mit der 2- bis 3 fachen Menge concentrirten Essigs (*Acetum concentratum*) in einem Reagenzglase bis zum Verschwinden der Glätte gekocht, geben nach der Verdünnung mit Wasser nur einen sehr geringen, bei Besichtigung mit der Loupe sich als metallisches Blei erweisenden grauen Absatz.

Bleihydroxyd, Bleioxydhydrat: $Pb(OH)^2$, wird als ein weisser, flockiger Niederschlag durch Fällung einer wässerigen Lösung von salpetersaurem Blei mit Ammoniak oder mit Kali- oder Natronlauge erhalten. In letzterem Falle ist jedoch ein Ueberschuss des Fällungsmittels zu vermeiden und nur soviel davon zuzufügen, bis die Mischung stark alkalisch reagirt. In Wasser ist das Bleihydroxyd nur wenig löslich, leicht löslich dagegen in Kali- und Natronlauge, nicht aber in Ammoniakflüssigkeit.

Bleisesquioxyd: Pb^2O^3, scheidet sich als ein röthlich gelbes Pulver ab beim Vermischen einer kalten Lösung von Bleihydroxyd in Natronlauge mit einer Lösung von unterchlorigsaurem Natrium. Mit sauerstoffhaltigen Säuren liefert das Bleisesquioxyd Bleisuperoxyd und Bleioxydsalze.

Bleisuperoxyd: PbO^2, kommt in der Natur als Schwerbleierz fertig gebildet vor. Als dunkelbraunes Pulver bleibt dasselbe zurück, wenn man Mennige mit verdünnter Salpetersäure behandelt. Salpetersäure greift dasselbe nicht an, ebensowenig Essigsäure; Salzsäure führt es unter Entwickelung von Chlor in Chlorblei über. Für sich oder mit Schwefelsäure erhitzt, entwickelt das Bleisuperoxyd Sauerstoff, indem es zunächst in Mennige und schliesslich in Bleioxyd übergeführt wird, welches bei Anwesenheit von Schwefelsäure sich in schwefelsaures Blei verwandelt.

Mennige.

(Pb: 90 bis 91,0, O: 9,0 bis 10,0.)

Syn.: *Minium, sandix, plumbum oxydatum rubrum*, rothes Bleioxyd.

Geschichtliches. Auch das rothe Bleioxyd war bereits im Alterthume als Minium bekannt, wurde jedoch häufig mit dem Zinnober verwechselt.

Unter obigem Namen ist ein schön ziegelroth gefärbtes, schweres Pulver von nicht ganz constanter Zusammensetzung im Gebrauche. Als wesentlicher Bestandtheil desselben ist ein Oxyd von der Zusammensetzung Pb^3O^4 zu betrachten. Diese Verbindung, Pb^3O^4, ist jedoch nicht als ein eigenthümliches Oxyd des Bleies, sondern entweder als eine Verbindung von Bleioxyd mit Bleisesquioxyd: $PbO + Pb^2O^3$, oder von Bleioxyd mit Bleisuperoxyd: $2\,PbO + PbO^2$, aufzufassen.

Darstellung. Die Mennige wird im Grossen durch vorsichtiges Erhitzen von gelbem Bleioxyd in Flammenöfen auf 300° bis 400° erhalten. Hierbei ist ein steter Zutritt der Luft, ein häufiges Umrühren und ein genaues Innehalten der Temperatur erforderlich.

Eigenschaften. Die Mennige bildet ein schön ziegelrothes, schweres Pulver, welches beim Erhitzen sich dunkler färbt. Das specifische Gewicht der Mennige beträgt nahezu 9,0. Bei höherer Temperatur giebt die Mennige Sauerstoff ab und es bleibt Bleioxyd zurück. In Salpetersäure löst sich die Mennige theilweise unter Bildung von salpetersaurem Blei und unter Zurücklassung von braunem Bleisuperoxyd:

$$\underset{\text{Mennige}}{Pb^3O^4} + \underset{\text{Salpetersäure}}{4\,HNO^3} = \underset{\text{Salpetersaures Blei}}{2\,Pb(NO^3)^2} + \underset{\text{Bleisuperoxyd}}{PbO^2} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H^2O}$$

Ueberschüssige Salzsäure entwickelt daraus beim Erwärmen Chlor:

$$\underset{\text{Mennige}}{Pb^3O^4} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{8\,HCl} = \underset{\text{Chlor}}{2\,Cl} + \underset{\text{Chlorblei}}{3\,PbCl^2} + \underset{\text{Wasser}}{4\,H^2O}$$

Kleine Mengen von Salzsäure verwandeln die Mennige in Bleisuperoxyd und Chlorblei. Dieselbe Veränderung bewirkt Chlorwasser.

Die Mennige dient als Malerfarbe (Pariser Roth), als Zusatz zu Glasflüssen, Glasuren, Kitten etc.

Prüfung. Das zu prüfende Präparat in kleinen Mengen in ein erwärmtes Gemisch aus Salpetersäure und Wasser zu gleichen Theilen eingetragen, scheide zunächst braunes Bleisuperoxyd ab, welches jedoch auf Zusatz von etwas Oxalsäure unter Aufbrausen vollständig oder wenigstens nahezu vollständig gelöst wird. (Für 1 g Minium sind 0,2 bis 0,3 g Oxalsäure genügend.) Ein hierbei verbleibender beträchtlicher Rückstand weist auf die Anwesenheit von Verunreinigungen, wie Sand, schwefelsaures Blei, Eisenoxyd etc. hin. Das durch die Salpetersäure zunächst abgeschiedene Bleisuperoxyd: PbO^2, wirkt oxydirend auf die zugesetzte Oxalsäure ein und verwandelt sich in Folge dessen in Bleioxyd: PbO, welches von der verdünnten Salpetersäure schliesslich gelöst wird:

$$\underset{\text{Bleisuperoxyd}}{PbO^2} + \underset{\text{Oxalsäure}}{C^2H^2O^4} = \underset{\text{Bleioxyd}}{PbO} + \underset{\text{Kohlensäureanhydrid}}{2\,CO^2} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O}$$

$$\underset{\text{Bleioxyd}}{PbO} + \underset{\text{Salpetersäure}}{2\,HNO^3} = \underset{\text{Salpetersaures Blei}}{Pb(NO^3)^2} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O}$$

Die Prüfung der Mennige auf Kupfer, Eisen, Kalk ist entsprechend der des Bleioxyds auszuführen.

Verbindungen des Bleies mit sauerstoffhaltigen Säuren.

Schwefelsaures Blei, Bleisulfat: $PbSO^4$, findet sich in der Natur als Vitriolbleierz in wasserfreien, rhombischen Krystallen vom specif. Gew. 6,3. Dasselbe ist isomorph mit dem schwefelsauren Baryum und dem schwefelsauren Strontium. Künstlich wird das schwefelsaure Blei als ein schwerer, weisser Niederschlag durch Fällung einer Bleisalzlösung mit verdünnter Schwefelsäure oder mit einem löslichen schwefelsauren Salze erhalten. In Wasser und in verdünnten Säuren ist das schwefelsaure Blei nur wenig löslich, etwas mehr löst es sich in heisser, concentrirter Schwefelsäure. Leicht löslich ist dagegen das Bleisulfat in einem Gemische von Weinsäure und überschüssigem Ammoniak, sowie in Kali- und Natronlauge.

Salpetersaures Blei: $Pb(NO^3)^2$.

(Pb: 62,54, N: 8,46, O: 29,0) oder (PbO: 67,37, N^2O^5: 32,63).

Syn.: *Plumbum nitricum, plumbum oxydatum nitricum*, salpetersaures Bleioxyd, Bleinitrat.

Darstellung. 3 Thle. reiner officineller Salpetersäure werden mit 3 Thln. destillirten Wassers verdünnt, das Gemisch in einem Kolben oder in einer Porcellanschale im Dampfbade erwärmt und in die heisse Flüssigkeit 2 Thle. Bleioxyd (*Lithargyrum*) in kleinen Portionen eingetragen. Die Lösung ist alsdann zu filtriren und zur Krystallisation bei Seite zu setzen. Die Krystalle werden gesammelt und nach dem Abtropfen zwischen Fliesspapier getrocknet; die Mutterlauge kann zur weiteren Krystallisation eingedampft werden. An Stelle von 2 Thln. Bleioxyd kann man auch $2\frac{1}{2}$ Thle. Bleiweiss in obiger Salpetersäuremenge auflösen:

PbO	+	$2HNO^3$	=	$Pb(NO^3)^2$	+	H^2O
Bleioxyd		Salpetersäure		Salpetersaures Blei		Wasser

$2PbCO^3$ + $Pb(OH)^2$	+	$6HNO^3$	=	$3Pb(NO^3)^2$	+	$2CO^2$	+	$4H^2O$
Bleiweiss		Salpetersäure		Salpetersaures Blei		Kohlensäureanhydrid		Wasser

Eigenschaften. Das salpetersaure Blei krystallisirt in grossen, wasserfreien, regulären, meist octaëdrischen Krystallen vom specif. Gew. 4,5. Es ist isomorph mit dem salpetersauren Baryum und Strontium. In reinem Wasser löst sich das Salz bei gewöhnlicher Temperatur in circa 2 Thln., weniger in Salpetersäure enthaltendem, gar nicht in concentrirter Salpetersäure. Bei Rothgluthhitze schmilzt das salpetersaure Blei und zerfällt dabei in Bleioxyd, Untersalpetersäure und Sauerstoff (siehe S. 246). Die wässerige Lösung des salpetersauren Bleies löst beim Kochen mit Bleioxyd von letzterem reichliche Mengen auf, unter Bildung von schwer löslichen basischen Salzen.

Prüfung. Das Salz sei vollkommen farblos und in 2 Thln. Wasser vollkommen klar löslich. Diese Lösung werde auf Kupfer und Eisen geprüft, wie es unter Bleioxyd angegeben ist.

Kohlensaures Blei: $PbCO^3$.

(Pb: 77,53, C: 4,49, O: 17,98) oder (PbO: 83,52, CO^2: 16,48).

Syn.: *Plumbum carbonicum, plumbum oxydatum carbonicum, plumbum carbonicum neutrale*, kohlensaures Bleioxyd, neutrales kohlensaures Bleioxyd, Bleicarbonat.

Das neutrale kohlensaure Blei findet sich in der Natur als Weissbleierz in glänzenden, durchsichtigen, dem Arragonit isomorphen, rhombischen Krystallen vom specif. Gew. 6,5 bis 6,6.

Darstellung. Künstlich wird das neutrale kohlensaure Blei erhalten durch Eingiessen einer Auflösung von 10 Thln. essigsauren Bleies in 100 Thln. Wasser unter Umrühren in eine Lösung von 3 Thln. kohlensauren Ammoniums in 30 Thln. Wasser. Der hierbei entstehende weisse Niederschlag wird nach dem Absetzen auf einem Filter gesammelt, mit Wasser gut ausgewaschen und zwischen Fliesspapier bei mässiger Wärme getrocknet.

Kohlensaures Kalium und Natrium fällen aus Bleisalzlösungen nur basische Salze, deren Zusammensetzung je nach der Temperatur und Concentration der Lösungen eine verschiedene ist.

Das in obiger Weise bereitete Präparat bildet ein weisses, amorphes Pulver, dessen Reinheit wie die des Bleiweisses zu prüfen ist.

Bleiweiss.

Syn.: *Cerussa*, *plumbum hydrico carbonicum*, *plumbum carbonicum basicum*, basisch kohlensaures Blei, basisch kohlensaures Bleioxyd, basisches Bleicarbonat.

(PbO: 86,0 bis 86,5, CO^2: 11,3 bis 11,5, H^2O: 2,2 bis 2,5.)

Geschichtliches. Das Bleiweiss war schon im Alterthume als solches bekannt.

Das unter dem Namen Bleiweiss als Malerfarbe in ausgedehntem Maasse verwendete Präparat ist ein basisch kohlensaures Blei, dessen Zusammensetzung keine ganz constante ist. In den meisten Fällen entspricht dieselbe der Formel $2 PbCO^3 + Pb(OH)^2$, einer Vereinigung von zwei Molecülen neutralen kohlensauren Bleies mit einem Molecül Bleihydroxyd.

Darstellung. Die technische Gewinnung des Bleiweisses geschieht nach verschiedenen Methoden, welche jedoch alle darauf basiren, dass man basisch essigsaures Blei durch Kohlensäure zerlegt.

a. Das älteste, holländische Verfahren besteht darin, dass man spiralig aufgerollte Bleiplatten in glasirte, zum Theil mit Essig angefüllte Töpfe bringt, dieselben mit einer Bleiplatte lose verschliesst und sie längere Zeit in sich zersetzende Lohe oder auch in Pferdemist einbettet. Das Blei wird hierbei unter dem gleichzeitigen Einflusse von Luft und Essigsäure zunächst in basisch essigsaures Blei verwandelt, welches alsdann durch das Kohlensäureanhydrid, welches sich aus der Lohe oder dem Pferdemiste — in letzterem Falle neben kohlensaurem Ammonium — entwickelt, in basisch kohlensaures Blei verwandelt wird. Letzteres bleibt an der Oberfläche der Bleiplatten haften und wird durch Abklopfen davon getrennt.

b. Nach dem englischen Verfahren mischt man 100 Thle. Bleiglätte mit 1 Thl. essigsauren Bleies und wenig Wasser, und leitet durch das feuchte Gemisch, welches durch eine Rührvorrichtung in Tonnen oder Trögen umgerührt wird, Kohlensäureanhydrid. Durch Wechselwirkung von Bleioxyd, essigsaurem Blei und Wasser wird auch hier zunächst basisch essigsaures Blei gebildet, welches durch das einströmende Kohlensäureanhydrid in basisch kohlensaures Blei und freie Essigsäure verwandelt wird, die ihrerseits mit einer neuen Menge von Bleioxyd wieder basisch essigsaures Blei bildet.

c. Nach der französischen Methode löst man soviel als möglich Bleiglätte in Essig auf und zerlegt das so gebildete basisch essigsaure Blei durch Einleiten von Kohlensäureanhydrid.

d. Das deutsche oder österreichische, besonders in Klagenfurt gebräuchliche Verfahren besteht darin, dass man gleichzeitig Kohlensäureanhydrid und Essigdämpfe in Kammern einleitet, in denen umgebogene Bleiplatten aufgehängt sind.

Eigenschaften. Das Bleiweiss bildet ein weisses, schweres, in Wasser unlösliches, amorphes Pulver, welches wegen seiner Farbe und seiner deckenden Eigenschaften als Malerfarbe ausgedehnte Verwendung findet. Das neutrale kohlensaure Blei deckt ungleich weniger als das basische Salz, welches von allen weissen Farben die stärkste deckende Kraft besitzt. Bei 100^0 verliert das zuvor über Schwefelsäure getrocknete Bleiweiss nicht an Gewicht; bei 155^0 giebt es den Gehalt an Wasser ab und gegen 200^0 auch den Gehalt an Kohlensäureanhydrid. Als Rückstand verbleibt schliesslich Bleioxyd.

Prüfung. Beim Eintragen des Bleiweisses in kleinen Portionen in Salpetersäure, die mit einem gleichen Volum Wasser verdünnt und zuvor erwärmt worden ist, oder beim Eintragen in verdünnte, erwärmte Essigsäure löse sich dasselbe unter Aufbrausen vollständig auf. Beimengungen von schwefelsaurem Baryum, schwefelsaurem Calcium, schwefelsaurem Blei bleiben ungelöst zurück. Die so erzielte Lösung werde nach dem Verdünnen mit Wasser durch Einleiten von Schwefelwasserstoff vollständig von Blei befreit und das Filtrat mit kohlensaurer Natriumlösung übersättigt. Es entstehe kein von Zink-, Calcium- oder Eisenverbindungen herrührender Niederschlag.

Das sogenannte Kremserweiss oder Kremnitzer Weiss ist ein sehr feines Bleiweiss, welches mit Gummiwasser angerührt und zu tafelförmigen Stücken gepresst ist.

Schwefelblei: PbS, kommt sehr verbreitet in der Natur als Bleiglanz vor und zwar entweder in stark glänzenden, bleigrauen Krystallen (Würfel mit Octaëderflächen), oder in derben Massen. Künstlich wird dasselbe durch Zusammenschmelzen von Blei mit Schwefel oder durch Fällung von Bleisalzen mit Schwefelwasserstoff erhalten. Salzsäure greift das Schwefelblei wenig an; verdünnte Salpetersäure löst es als salpetersaures Blei, concentrirte Salpetersäure verwandelt es in schwefelsaures Blei.

Fein gemahlener Bleiglanz ist alz Glasurerz oder Alquifoux im Gebrauche.

Thallium, Tl.

Atomgewicht 204, ein- und dreiwerthig.

Das Thallium ist im Jahre 1861 von Crookes in dem Flugstaube, welcher sich bei dem Rösten der Schwefelkiese absetzt, mit Hülfe der Spectralanalyse aufgefunden worden.

Das Thallium findet sich in der Natur in ziemlicher Verbreitung, jedoch immer nur in sehr kleinen Mengen vor. Am reichsten daran ist der Crookesit, ein seltenes aus Thallium (16 bis 18 Proc.), Kupfer, Silber und Selen bestehendes Mineral. In kleinen Mengen findet sich das Thallium in vielen Schwefelkiesen, Kupferkiesen und Zinkblenden vor, aus denen es beim Rösten in den

Flugstaub und auch in den Schlamm, welcher sich in den Bleikammern der Schwefelsäurefabriken absetzt, gelangt. Auch in einzelnen Mineralwässern, wie z. B. in dem Wasser der Nauheimer und Dürrenberger Saline, ist Thallium gefunden worden.

Behufs Darstellung des Thalliums wird der thalliumhaltige Flugstaub oder Schlamm mit verdünnter Schwefelsäure ausgekocht und aus der geklärten und eingedampften Lösung das Thallium dann zunächst durch Salzsäure als Thalliumchlorür: $Tl Cl$, ausgefällt. Letztere Verbindung wird nach dem Abfiltriren und Auswaschen durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure wieder in schwefelsaures Thallium: $Tl^2 S O^4$, übergeführt, um aus der Lösung dieses, durch Umkrystallisation leicht zu reinigenden Salzes schliesslich das metallische Thallium durch Zink oder durch einen schwachen galvanischen Strom abzuscheiden.

Das Thallium bildet ein zinnweisses, sehr weiches, auf Papier beim Reiben abfärbendes Metall vom specif. Gew. 11,8 bis 11,9. Das Metall schmilzt bei 290^0 und lässt sich im Wasserstoffstrome bei Weissgluth destilliren. Vor dem Löthrohre erhitzt, schmilzt das Metall und oxydirt sich leicht unter Entwickelung eines eigenthümlich riechenden, weisslichen oder röthlich-violetten Dampfes. Auch schon bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt sich das Thallium beim Liegen an der Luft und überzieht sich in Folge dessen mit einer Oxydschicht. Bei starkem Erhitzen verbrennt das Thallium mit schön grüner Flamme, deren Spectrum aus einer glänzend grünen Linie besteht (siehe Spectraltafel). Die Thalliumsalze zeigen im Spectrum ein gleiches Verhalten.

Da das Thallium luftfreies Wasser nicht zersetzt, so wird es am besten in verschlossenen Gefässen unter Wasser aufbewahrt. Bei Luftzutritt erleidet das Metall durch Wasser eine Veränderung, indem Thalliumhydroxydul: $Tl O H$ und kohlensaures Thallium: $Tl^2 C O^3$, welche beide in Lösung gehen, gebildet werden.

Verdünnte Salpetersäure und Schwefelsäure lösen das Thallium leicht auf, wogegen Salzsäure das Metall nur langsam angreift.

In seinem chemischen und physikalischen Verhalten zeigt das Thallium auf der einen Seite viel Aehnlichkeit mit dem Blei, auf der anderen Seite aber auch viel Uebereinstimmung mit dem Kalium. In den meisten Verbindungen des Thalliums kommt von den drei Valenzen nur eine zur Geltung, so dass es als ein einwerthiges Element auftritt (Oxydulsalze, z. B. Thalliumoxydul: $Tl^2 O$, Thalliumhydroxydul: $Tl O H$, Thalliumchlorür: $Tl Cl$, Thalliumjodür: $Tl J$, kohlensaures Thallium: $Tl^2 C O^3$, schwefelsaures Thallium: $Tl^2 S O^4$, Thalliumsulfür: $Tl^2 S$ etc.). Diese Verbindungen zeichnen sich im Vergleiche mit denen, in welchen das Thallium dreiwerthig auftritt (Oxydsalze, z. B. Thalliumoxyd: $Tl^2 O^3$, Thalliumhydroxyd: $Tl O . O H$, Thalliumchlorid: $Tl Cl^3$, schwefelsaures Thalliumoxyd: $Tl^2 (S O^4)^3 + 7 H^2 O$, Thalliumsulfid: $Tl^2 S^3$ etc.), durch eine grosse Beständigkeit und Krystallisationsfähigkeit aus.

Mit dem Kalium zeigt das Thallium Uebereinstimmung durch den Isomorphismus der beiderseitigen Verbindungen, durch die Löslichkeit des Hydroxyduls und kohlensauren Salzes in Wasser mit stark alkalischer Reaction, durch sein unlösliches Platindoppelsalz, sowie durch die Fähigkeit seines Sulfats, in den Alaunen das Alkalisulfat zu ersetzen.

Mit dem Blei theilt das Thallium fast das gleiche Atomgewicht und specifische Gewicht, ferner die Eigenschaft, durch Zink aus seinen Salzlösungen metallisch abgeschieden, durch Schwefelwasserstoff in neutraler und in essigsaurer Lösung als Schwefelmetall gefällt zu werden. Auch die Schwerlöslichkeit seines Chlorürs und Bromürs, sowie die Unlöslichkeit seines Jodürs stellen das Thallium dem Blei zur Seite. Die Salze des Thalliums sind meist ungefärbt.

Dieselben wirken als heftige Gifte. Aus den Lösungen der Thalliumsalze bewirkt Schwefelammonium eine schwarze Fällung von Thalliumsulfür: Tl^2S; durch Schwefelwasserstoff werden die neutralen Salze starker Säuren nur theilweise, bei Anwesenheit von freier Säure dagegen gar nicht gefällt. Essigsaures Thallium wird jedoch, selbst bei Gegenwart von freier Essigsäure, vollständig durch Schwefelwasserstoff abgeschieden.

Metallisches Zink fällt aus den Lösungen der Thalliumsalze das Metall als krystallinisches Pulver. Durch Ammoniak, Kalium-, Natriumhydroxyd, kohlensaures Kalium und kohlensaures Natrium werden die Oxydulsalze des Thalliums nicht gefällt, wogegen Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Jodwasserstoffsäure, lösliche Chlor-, Brom- und Jodmetalle, sowie Platinchlorid selbst in verdünnten Lösungen Niederschläge hervorrufen.

Thalliumoxydul: Tl^2O. Schwarzes, bei 300° schmelzendes Pulver, welches an der Luft begierig Feuchtigkeit anzieht und sich dadurch in lösliches Hydroxydul: $TlOH$, verwandelt. Letzteres bildet farblose oder schwach gelbliche, in Wasser und in Alkohol mit stark alkalischer Reaction lösliche rhombische Prismen von der Formel: $TlOH + H^2O$.

Thalliumoxyd: Tl^2O^3. Schwarzes, in Wasser unlösliches, bei Rothglühhitze in Sauerstoff und Thalliumoxydul zerfallendes Pulver.

Thalliumhydroxyd: $TlO.OH$. Braunes, in Wasser unlösliches Pulver.

Gruppe des Magnesiums.

Diese Gruppe umfasst vier zweiwerthige Elemente, das Magnesium: Mg, das Beryllium: Be, das Zink: Zn und das Cadmium: Cd. Von diesen vier Elementen schliessen sich das Magnesium und das Beryllium[1]) durch ihr niedriges Atom- und specifisches Gewicht, sowie die Eigenschaften ihrer Verbindungen der Gruppe der alkalischen Erdmetalle an, wogegen das Zink und das Cadmium durch ihr höheres Atom- und specifisches Gewicht mehr Aehnlichkeit mit den Schwermetallen haben. Die Oxyde, Hydroxyde und kohlensauren Salze dieser vier Elemente sind in Wasser unlöslich, die schwefelsauren Salze dagegen zum Unterschiede von den schwefelsauren alkalischen Erdmetallen in Wasser leicht löslich. Durch Schwefelwasserstoff wird in saurer Lösung nur das Cadmium, in neutraler oder alkalischer Lösung Cadmium und Zink, nicht dagegen Magnesium und Beryllium als Sulfide gefällt.

Magnesium, Mg.

Atomgewicht 24, zweiwerthig.

Geschichtliches. Schon Davy versuchte 1808 das Magnesium aus dem Magnesiumoxyd abzuscheiden, was jedoch erst Bussy gelang.

---

[1]) Vergleiche die Anmerkung auf Seite 550.

Im Jahre 1852 wurde es von Bunsen aus dem Chlormagnesium auf elektrolytischem Wege abgeschieden. Die Methode der fabrikmässigen Darstellung ist das Verdienst von Sainte-Claire-Deville und Caron (1857).

Vorkommen. Das Magnesium findet sich in der Natur nicht im freien Zustande, dagegen sind seine Verbindungen fast ebenso verbreitet als die des Calciums, wenn auch nicht in so grossen Massen als diese. Im Mineralreiche findet sich das Magnesium hauptsächlich als kohlensaures Salz im Magnesit: $MgCO^3$; als kohlensaures Magnesiumcalcium im Dolomit: $MgCO^3 + CaCO^3$; als kieselsaures Magnesium im Olivin, Talkstein, Speckstein, Meerschaum, Asbest, sowie in verschiedenen anderen Silicaten. Die Chlorverbindung des Magnesiums: $MgCl^2$, kommt im Meerwasser, in vielen Mineralwässern, sowie im Carnallit: $MgCl^2 + KCl + 6H^2O$, und im Tachhydrit: $2MgCl^2 + CaCl^2 + 12H^2O$, vor. Das schwefelsaure Magnesium findet sich ebenfalls gelöst im Meer- und Mineralwasser vor, ferner in fester Gestalt im Kieserit: $MgSO^4 + H^2O$, im Kainit: $MgSO^4 + K^2SO^4 + MgCl^2 + 6H^2O$, und im Polyhalit: $2CaSO^4 + MgSO^4 + K^2SO^4 + 2H^2O$. Als Hydroxyd führt das Magnesium den Namen Brucit: $Mg(OH)^2$. In Verbindung mit Bor findet sich das Magnesium im Boracit: $Mg^7B^{16}O^{30}Cl^2$ und im Stassfurtit: $Mg^7B^{16}O^{30}Cl^2 + H^2O$. Im Pflanzenreiche und im Thierreiche kommt das Magnesium als kohlensaures und als phosphorsaures Salz in den Samen und in den Knochen vor.

Darstellung. Das Magnesium wird entweder durch Zersetzung von geschmolzenem Chlormagnesium mittelst des elektrischen Stromes oder mittelst Natriums bereitet. In letzterem Falle trägt man in einen rothglühenden Tiegel ein Gemenge aus 6 Thln. wasserfreien Chlormagnesiums, 1 Thl. Flussspath, 1 Thl. Chlornatriumkalium (durch Zusammenschmelzen von 7 Thln. Kochsalz und 9 Thln. Chlorkalium bereitet) und 1 Thl. fein zerschnittenen Natriums ein, nimmt den bedeckten Tiegel nach beendeter Reaction aus dem Ofen heraus, lässt erkalten und trennt das möglichst — durch Rühren der geschmolzenen Masse — zu grösseren Kugeln vereinigte Magnesium mechanisch und durch Waschen mit Wasser von der Schlacke.

Eigenschaften. Das Magnesium ist ein silberweisses, stark glänzendes, bei Rothgluth schmelzbares und bei noch höherer Temperatur destillirbares Metall. Es hat ein specifisches Gewicht von 1,75. In trockener Luft ist das Magnesium beständig, an feuchter überzieht es sich mit einer dünnen Schicht von Magnesiumhydroxyd, resp. basisch kohlensaurem Magnesium. An der Luft erhitzt, entzündet es sich und verbrennt mit intensiv weissem, an chemisch wirksamen Strahlen reichem Lichte zu Magnesiumoxyd. Bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt das Magnesium das Wasser nicht, wohl aber wenn letzteres erhitzt wird. Verdünnte Säuren, auch Chlorammoniumlösung, lösen das Metall leicht auf. Die Magnesiumsalze sind farblos oder weiss gefärbt, wenn die betreffende Säure farblos ist. Die in Wasser löslichen Salze besitzen einen

salzig-bitteren Geschmack (Bittersalze oder Bittererdesalze). Die in Wasser unlöslichen Magnesiumverbindungen lösen sich mit Ausnahme weniger kieselsaurer Salze leicht in verdünnter Salz-, Salpeter- oder Schwefelsäure.

Erkennung. Die Lösungen der Magnesiumsalze werden nicht durch Schwefelwasserstoff, bei Gegenwart von Ammoniumsalzen auch nicht von Schwefelammonium und von kohlensaurem Ammonium gefällt. Nur concentrirte Lösungen von neutralem kohlensaurem Ammonium erzeugen in concentrirten, von Ammoniumsalzen freien Magnesiumsalzlösungen einen weissen Niederschlag von kohlensaurem Ammonium-Magnesium: $MgCO^3 + (NH^4)^2CO^3 + 4H^2O$. Kohlensaure Kalium- oder Natriumlösung fällt weisses basisch kohlensaures Magnesium, welches auf Zusatz von Salmiaklösung sich wieder auflöst. Die Anwesenheit von Ammoniumsalzen verhindert die Fällung der Magnesiumverbindungen durch obige Reagentien. Ammoniakflüssigkeit scheidet aus neutralen Magnesiumsalzen nur einen Theil des Magnesiums als Magnesiumhydroxyd ab, während ein anderer Theil desselben mit dem gebildeten Ammoniumsalze als Doppelsalz in Lösung bleibt. Z. B.:

$$2MgSO^4 + 2NH^4OH = Mg(OH)^2 + [MgSO^4 + (NH^4)^2SO^4]$$

Schwefelsaures Magnesium	Ammonium-hydroxyd	Magnesium-hydroxyd	Schwefelsaures Ammonium-Magnesium

Diese Magnesium-Ammoniumdoppelsalze werden durch Ammoniak nicht zerlegt. Auf deren Bildung beruht auch die Eigenschaft der Magnesiumsalze, bei Gegenwart von überschüssigem Chlorammonium, durch Ammoniak nicht gefällt zu werden, ebenso die Löslichkeit von frisch gefälltem Magnesiumhydroxyd in Chlorammonium.

Kalium-, Natrium-, Baryum-, Strontium- und Calciumhydroxyd fällen weisses Magnesiumhydroxyd.

Phosphorsaure Natriumlösung erzeugt ohne Ammoniakzusatz nur in concentrirten Magnesiumsalzlösungen einen Niederschlag von phosphorsaurem Magnesium: $MgHPO^4 + 7H^2O$. Setzt man der Magnesiumsalzlösung jedoch erst Salmiak- und Ammoniaklösung zu, so bewirkt phosphorsaures Natrium auch in sehr verdünnten Lösungen (bisweilen erst nach einiger Zeit[1]) einen körnig-krystallinischen Niederschlag von phosphorsaurem Ammonium-Magnesium: $Mg(NH^4)PO^4 + 6H^2O$. Letztere Verbindung ist in reinem Wasser nur sehr wenig löslich, fast unlöslich in ammoniakhaltigem Wasser. In verdünnten Säuren, sogar in Essigsäure, löst sie sich leicht auf.

Oxalsaures Ammonium erzeugt nur in concentrirten Lösungen der Magnesiumsalze einen Niederschlag von oxalsaurem Magnesium: MgC^2O^4

---

[1]) Reiben der Gefässwände mit einem scharfkantigen Glasstabe befördert die Abscheidung.

$+ 2H^2O$. Meist tritt diese Fällung erst nach längerem Stehen ein; Ammoniaksalze verzögern dieselbe oder verhindern sie unter Umständen ganz.

Quantitative Bestimmung. Die gebräuchlichste Methode der quantitativen Bestimmung des Magnesiums ist die der Abscheidung desselben als phosphorsaures Ammonium-Magnesium: $Mg(NH^4)PO^4 + 6H^2O$, und der Ueberführung letzterer Verbindung durch Glühen in pyrophosphorsaures Magnesium: $Mg^2P^2O^7$. Zu diesem Behufe fügt man zu der Lösung des zu bestimmenden Magnesiumsalzes zunächst Salmiaklösung, dann Ammoniakflüssigkeit bis zur alkalischen Reaction, hierauf versetzt man die Mischung mit einer zur vollständigen Fällung genügenden Menge phosphorsaurer Natriumlösung, und schliesslich noch mit der Hälfte des Volums der Gesammtflüssigkeit an 10 procentiger Ammoniakflüssigkeit. Nach 6 stündigem Stehen in der Kälte wird der aus phosphorsaurem Ammonium-Magnesium bestehende Niederschlag abfiltrirt, sodann mit einem Gemisch aus 1 Thl. 10 procentiger Ammoniakflüssigkeit und 3 Thln. Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat nach dem Ansäuern mit Salpetersäure durch Silberlösung nicht mehr getrübt wird, und schliesslich derselbe getrocknet. Nach dem Trocknen schüttet man den Niederschlag in einen gewogenen Tiegel, verbrennt das Filter in der Platinspirale, erhitzt den Tiegelinhalt anfänglich gelinde, allmälig aber zum starken Glühen und wägt den aus pyrophosphorsaurem Magnesium: $Mg^2P^2O^7$ bestehenden Rückstand nach dem Erkalten im Exsiccator.

Die Umrechnung des auf diese Weise dem Gewichte nach ermittelten pyrophosphorsauren Magnesiums auf Magnesium geschieht nach dem Ansatze:

$$\underset{(222)}{Mg^2P^2O^7} : \underset{(48)}{2\,Mg} = \text{gefundene Menge } Mg^2P^2O^7 : x$$

Verbindungen des Magnesiums.

Chlormagnesium: $MgCl^2 + 6H^2O$.

Das Chlormagnesium findet sich in der Natur fertig gebildet vor, so z. B. gelöst im Meerwasser, in den Salzsoolen und in den meisten natürlichen Wässern. In fester Gestalt kommt das Chlormagnesium in mehreren Doppelverbindungen vor (s. S. 540).

Darstellung. Das Chlormagnesium wird in grossen Mengen als Nebenproduct bei der Chlorkaliumfabrikation aus Carnallit, wobei es in den Mutterlaugen bleibt, gewonnen (s. S. 383). Auch durch Auflösen von Magnesiummetall, Magnesiumoxyd oder kohlensaurem Magnesium in Salzsäure wird dasselbe erhalten. Das etwa vorhandene Eisen ist nach der Oxydation desselben durch Digestion mit etwas Chlorwasser, mittelst etwas überschüssigem Magnesiumoxyd, zuvor abzuscheiden.

Eigenschaften. Das Chlormagnesium krystallisirt bei dem Verdunsten seiner Lösungen in farblosen, zerfliesslichen, monoklinen Krystallen, welche 6 Mol. Krystallwasser enthalten: $MgCl^2 + 6H^2O$. Das krystallisirte Chlormagnesium kann durch Erhitzen nicht entwässert

werden, indem sich dabei Magnesiumoxyd und Salzsäure bildet. Die Darstellung von wasserfreiem Chlormagnesium gelingt jedoch leicht durch Erhitzen von Chlormagnesium-Chlorammonium: $MgCl^2 + NH^4Cl + 6H^2O$. Aehnlich wie mit dem Chlorammonium verbindet sich das Chlormagnesium auch mit anderen Chloriden zu Doppelsalzen, z. B. Carnallit, Tachhydrit (s. S. 540). Mit Magnesiumoxyd vereinigt sich das Chlormagnesium zu basischen Salzen, Oxychloriden.

Sauerstoff- und Sauerstoff-Wasserstoffverbindungen des Magnesiums.

Das Magnesium liefert mit dem Sauerstoff nur eine Verbindung, das Magnesiumoxyd: MgO, dem das Magnesiumhydroxyd: $Mg(OH)^2$ entspricht.

Magnesiumoxyd: MgO.

(Mg: 60,0, O: 40,0.)

Syn.: *Magnesia usta*, gebrannte Magnesia, Magnesia, Talkerde, Bittererde.

Geschichtliches. Die gebrannte Magnesia wurde zuerst von Black 1755 bereitet, ihre Eigenthümlichkeit von Marggraf 1759 bestätigt.

Vorkommen. In eisenhaltigem Zustande findet sich das Magnesiumoxyd als Periklas.

Darstellung. Das Magnesiumoxyd wird durch Glühen von mehr oder minder zerkleinertem kohlensaurem Magnesium (*Magnesia alba*) in einem hessischen Tiegel oder in einem irdenen Topfe bereitet. Zu diesem Behufe stellt man das mit einem Deckel versehene, nahezu gefüllte Gefäss in einen Windofen auf ein Stück Ziegelstein, erhitzt dasselbe allmälig durch darumgelegte Kohlen zum schwachen Rothglühen, und erhält es so lange darin, bis eine Probe, welche man mit einem eisernen Löffelchen aus der Mitte des Gefässes entnimmt, nach dem Erkalten, beim Eintragen in verdünnte Salz- oder Schwefelsäure kein Aufbrausen mehr wahrnehmen lässt. Hierauf lässt man das gebildete Magnesiumoxyd in dem zur Darstellung verwendeten Gefässe erkalten, reibt dasselbe durch ein Sieb, und bringt es in gut verschliessbare Flaschen.

Das kohlensaure Magnesium verliert beim schwachen Glühen seinen Gehalt an Kohlensäure und Wasser, und liefert in Folge dessen eine Ausbeute von circa 40 bis 42 Proc. Magnesiumoxyd.

Eigenschaften. Das natürlich vorkommende Magnesiumoxyd bildet reguläre Octaëder, das künstliche ein weisses, geruch- und geschmackloses, lockeres, nicht schmelzbares Pulver. Bei sehr starkem Glühen wird auch das künstliche Magnesiumoxyd krystallinisch. In Wasser ist das Magnesiumoxyd nur sehr wenig (1 : 55368) zu einer schwach alkalisch

reagirenden Flüssigkeit löslich. Die Gegenwart verschiedener Salze, besonders die der Ammoniumsalze, erhöht die Löslichkeit in beträchtlicher Weise. Leicht löslich ist das Magnesiumoxyd in verdünnten Säuren. An feuchter Luft aufbewahrt nimmt dasselbe Wasser und Kohlensäureanhydrid auf.

Bereitet man das Magnesiumoxyd durch Glühen von Chlormagnesium oder von salpetersaurem Magnesium, so erhält man ein Präparat, welches die Fähigkeit besitzt, allmälig zu erhärten, wenn es mit wenig Wasser angerührt wird. Die Festigkeit der erhärteten Masse wird eine besonders grosse, wenn dieselbe unter Wasser aufbewahrt wird — Hydraulische Magnesia. In weniger voluminösem Zustande erhält man das Magnesiumoxyd durch Glühen des neutralen kohlensauren Magnesiums: $MgCO^3 + 3H^2O$: *Magnesia usta ponderosa s. anglica s. Magnesia usta* von Henry.

Prüfung. Die gebrannte Magnesia bilde ein lockeres, weisses Pulver, welches beim Eintragen in verdünnte Schwefelsäure (1 : 5) oder in verdünnte Salzsäure (1 : 1) sich vollständig löse, ohne dabei ein Aufbrausen zu zeigen. Zu diesem Behufe schüttele man einen Theelöffel voll der zu prüfenden Magnesia mit etwa 5 g Wasser an, erwärme das Gemisch bis annähernd zum Kochen, um die Luft auszutreiben, und giesse schliesslich die Mischung nach dem Erkalten in 5,0 verdünnte Schwefel- oder Salzsäure. Ist die gebrannte Magnesia frei von Kohlensäure, so wird sie sich ohne jedwede Gasentwicklung auflösen, anderenfalls wird eine solche in stärkerem oder schwächerem Maasse stattfinden. Die weitere Prüfung der gebrannten Magnesia werde entsprechend dem kohlensauren Magnesium ausgeführt.

Magnesiumhydroxyd, Magnesiumoxydhydrat, Magnesiahydrat: $Mg(OH)^2$, findet sich sehr selten in der Natur als Brucit in blättrigen Massen. Künstlich wird es erhalten durch Anrühren von nicht zu stark geglühtem Magnesiumoxyd mit Wasser, oder durch Fällung eines Magnesiumsalzes mit Kali- oder Natronhydrat. Es ist ein weisses, in Wasser fast unlösliches, in Ammoniaksalzen lösliches Pulver, welches bei 100^0 sich noch nicht zersetzt.

Verbindungen des Magnesiums mit sauerstoffhaltigen Säuren.

Schwefelsaures Magnesium: $MgSO^4 + 7H^2O$.

(Mg: 9,75, S: 13,01, O: 26,02, H^2O: 51,22) oder (MgO: 16,26, SO^3: 32,52, H^2O: 51,22).

Syn.: *Magnesia sulfurica, sal amarum s. anglicum*, schwefelsaure Magnesia, Bittersalz, englisches Salz, Magnesiumsulfat.

Geschichtliches. Das Bittersalz ist gegen Ende des 17. Jahrhunderts von England aus bekannt geworden (*Sal anglicum*), wo es durch N. Grew aus der Epsomer Mineralquelle 1694 dargestellt wurde.

Vorkommen. Das schwefelsaure Magnesium findet sich in fester Gestalt in den Abraumsalzen des Stassfurter Steinsalzlagers, und führt in Verbindung mit 1 Mol. Wasser: $MgSO^4 + H^2O$, den Namen Kieserit, mit 7 Mol. Wasser: $MgSO^4 + 7H^2O$, den Namen Reichardtit. In gelöstem Zustande findet sich das schwefelsaure Magnesium in dem Meerwasser, sowie in manchen Mineralwässern, namentlich den sogenannten Bitterwässern. So findet sich z. B. schwefelsaures Magnesium in beträchtlicherer Menge in dem Bitterwasser von Saidschütz, von Sedlitz, von Püllna in Böhmen, von Epsom in England, von Friedrichshall, von Hunyadi János in Ungarn etc.

In den Abraumsalzen der Strassfurter Bergwerke findet sich ferner das schwefelsaure Magnesium in Verbindung mit verschiedenen anderen Salzen, so z. B. als Kainit: $MgSO^4 + K^2SO^4 + MgCl^2 + 6H^2O$, als Polyhalit: $MgSO^4 + K^2SO^4 + 2CaSO^4 + 2H^2O$, als Schönit: $MgSO^4 + K^2SO^4 + 6H^2O$, als Astrakanit: $MgSO^4 + Na^2SO^4 + 4H^2O$.

Gewinnung. Die Darstellung des schwefelsauren Magnesiums geschah früher durch Abdampfen und Krystallisirenlassen der natürlichen Bitterwässer. Jetzt wird das Bittersalz in grossen Mengen als Nebenproduct bei der Mineralwasserfabrikation gewonnen, indem man das hierzu erforderliche Kohlensäureanhydrid durch Einwirkung von Schwefelsäure auf kohlensaures Magnesium (Magnesit) erzeugt:

$$MgCO^3 + H^2SO^4 = MgSO^4 + CO^2 + H^2O$$

$MgCO^3$	+	H^2SO^4	=	$MgSO^4$	+	CO^2	+	H^2O
Kohlensaures Magnesium		Schwefelsäure		Schwefelsaures Magnesium		Kohlensäureanhydrid		Wasser

Diese Rückstände werden behufs weiterer Verarbeitung auf schwefelsaures Magnesium in heissem Wasser gelöst, sodann die Lösung mit Magnesit neutralisirt, dieselbe hierauf durch Zusatz von etwas Schwefelbaryum von Eisen befreit, und schliesslich nach dem Filtriren zur Krystallisation eingedampft.

Noch grössere Mengen als aus den Rückständen der Mineralwasserfabrikation werden von krystallisirtem schwefelsaurem Magnesium aus dem Kieserit: $MgSO^4 + H^2O$, gewonnen. Beim längeren Liegen an feuchter Luft oder bei längerer Berührung mit Wasser, oder noch schneller beim Kochen mit Wasser, namentlich wenn das rohe Mineral zuvor durch schwaches Glühen aufgelockert war, nimmt der in Wasser schwer lösliche Kieserit noch 6 Mol. Wasser auf, und verwandelt sich hierdurch in leicht lösliches Bittersalz, dessen geklärte Lösung, nach genügender Concentration, in hölzernen Bottichen zur Krystallisation gelangt.

Eigenschaften. Das schwefelsaure Magnesium krystallisirt aus Wasser mit 7 Mol. Krystallwasser in farblosen, rhombischen Säulen oder in dünnen rhombischen Prismen vom specifischen Gewicht 1,61 bis 1,71. In letzterer Form scheidet sich das Salz aus concentrirter Lösung aus. Das schwefelsaure Magnesium besitzt einen unangenehmen, bitteren, salzigen Geschmack. Dasselbe wirkt abführend. Bei gewöhnlicher Temperatur löst sich 1 Thl. des krystallisirten Salzes in etwas weniger als 2 Thln. Wasser auf. An kochendem Wasser ist hierzu etwas weniger als 1 Thl. erforderlich. (100 Thle. Wasser von 15^0 lösen 70 Thle.;

100 Thle. Wasser von 100⁰ 150 Thle. $MgSO^4 + 7H^2O$.) In Alkohol ist das Salz fast unlöslich. An trockner Luft verwittert das schwefelsaure Magnesium, indem es sich allmälig in die Verbindung $MgSO^4 + 6H^2O$ verwandelt. Letzteres Salz entsteht sogleich als ein weisses, krystallinisches Pulver, wenn das gewöhnliche Bittersalz ($MgSO^4 + 7H^2O$) auf eine Temperatur von 52^0 erwärmt wird.

Erhitzt schmilzt das schwefelsaure Magnesium zunächst in seinem Krystallwasser, um dann bei 120^0 6 Mol. Wasser zu verlieren und sich in ein Salz von der Zusammensetzung $MgSO^4 + H^2O$ zu verwandeln. Das siebente Molecül Krystallwasser entweicht erst, wenn die Temperatur über 200^0 steigt.

Aus einer 70^0 warmen Lösung krystallisirt das schwefelsaure Magnesium mit 6 Mol. Krystallwasser: $MgSO^4 + 6H^2O$; bei 0^0 scheidet es sich mit 12 Mol. Wasser ab: $MgSO^4 + 12H^2O$.

Das schwefelsaure Magnesium findet ausser als Arzneimittel noch ausgedehnte Verwendung zur Appretur dünner Zeuge, als Düngesalz, sowie zur Herstellung von Glaubersalz (s. dort).

Prüfung. Das Bittersalz bestehe aus vollkommen farblosen, trockenen, feinen, prismatischen Krystallen, welche sich in 2 Thln. kalten Wassers zu einer neutral reagirenden Flüssigkeit klar auflösen.

Die wässerige Lösung (1 : 10) werde weder durch Schwefelwasserstoff, noch nach vorherigem Zusatz von Salmiak, durch Schwefelammonium verändert: Metalle. Ebensowenig erleide die wässerige Auflösung (1 : 10) durch Zusatz von salpetersaurer Silberlösung eine Trübung: Chlorverbindungen; durch gelbe Blautlaugensalzlösung eine Blaufärbung: Eisensalze.

Schwefelsaure Alkalien (nach E. Biltz). 2 g Bittersalz werden mit 2 g gebranntem Marmor, den man mit wenig Wasser hat zerfallen lassen, fein zerrieben, und das Pulver in ein Gemisch von 10 g Alkohol (90 Proc.) und 10 g Wasser gebracht; man lässt unter öfterem Umschütteln $1\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden stehen, fügt alsdann noch 40 g absoluten Alkohol zu, und filtrirt nach einiger Zeit. Zu dem klaren Filtrate setzt man 4 g Curcumatinctur (aus 1 Thl. Wurzel und 10 Thln.) Alkohol bereitet). Bei reinem Bittersalz erhält hierdurch die Lösung eine rein citronengelbe Farbe, wogegen bei Anwesenheit von Alkali dieselbe eine röthliche bis tiefrothe ist. Bei einem Gehalt von $\frac{1}{4}$ Proc. K^2SO^4 schwach orangeroth, $\frac{1}{2}$ Proc. schön roth, 1 Proc. tief blutroth. Aetzkalk und schwefelsaures Magnesium setzen sich zu schwefelsaurem Calcium und Magnesiumhydroxyd um — beide sind in Alkohol unlöslich —, wogegen etwa vorhandenes schwefelsaures Natrium oder Kalium hierdurch in Alkohol lösliches Natron- oder Kalihydrat liefert.

Kalk. Die aus 0,5 g im Verhältnisse von 1 : 500 bis 600 bereitete wässerige Bittersalzlösung werde zunächst mit so viel Chlorammonium versetzt, dass Ammoniak in geringem Ueberschusse keine Fällung veranlasst, dann so viel oxalsaures Ammonium zugefügt, dass auch das angewendete schwefelsaure Magnesium in oxalsaures Salz verwandelt wird (die zweifache Menge von dem zur Prüfung verwendeten Bittersalze) und schliesslich das Gemisch einige Zeit stehen gelassen. Eine weisse Trübung zeigt den Gehalt an Kalk an (nicht unter $\frac{1}{2}$ Proc.).

Specifisches Gewicht wässeriger schwefelsaurer Magnesiumlösungen bei 15° C., nach Gerlach.

Proc. $MgSO^4$	Proc. $MgSO^4 + 7H^2O$	Specifisches Gewicht	Proc. $MgSO^4$	Proc. $MgSO^4 + 7H^2O$	Specifisches Gewicht	Proc. $MgSO^4$	Proc. $MgSO^4 + 7H^2O$	Specifisches Gewicht
1	2,05	1,01031	10	20,50	1,10529	18	36,90	1,19816
2	4,10	1,02062	11	22,55	1,11668	19	38,95	1,21014
3	6,15	1,03092	12	24,60	1,12806	20	41,0	1,22212
4	8,20	1,04123	13	26,65	1,13945	21	43,05	1,23465
5	10,25	1,05154	14	28,70	1,15083	22	45,10	1,24718
6	12,30	1,06229	15	30,75	1,16222	23	47,15	1,25972
7	14,35	1,07304	16	32,80	1,17420	24	49,20	1,27225
8	16,40	1,08379	17	34,85	1,18618	25	51,25	1,28478
9	18,45	1,09454						

Magnesium sulfuricum siccum.

Syn.: *Magnesia sulfurica sicca*, entwässertes Bittersalz.

Als entwässertes Bittersalz lässt die Pharm. germ. ein Präparat anwenden, welches nahezu von der Hälfte seines Krystallwassers befreit worden ist, mithin nur noch etwa 26 Proc. davon enthält.

Darstellung. Um derartig entwässertes Bittersalz zu bereiten, erhitzt man das krystallisirte schwefelsaure Magnesium in einer Porcellanschale so lange im Wasserbade, bis es ein Viertel seines Gewichtes verloren hat.

Das Präparat bilde ein feines, weisses Pulver, welches in gut verschlossenen Gefässen aufzubewahren ist.

Phosphorsaures Magnesium.

Die Magnesiumsalze der Phosphorsäure entsprechen in ihrer Zusammensetzung den Phosphaten der alkalischen Erdmetalle.

Das neutrale phosphorsaure Magnesium: $Mg^3(PO^4)^2$, findet sich in den Knochen, in dem Samen einiger Pflanzen, sowie in einigen Mineralien vor.

Das zweibasisch phosphorsaure Magnesium: $MgHPO^4 + 7H^2O$, wird durch Fällung eines Magnesiumsalzes mit zweibasisch phosphorsaurem Natrium bereitet.

Phosphorsaures Ammonium-Magnesium: $Mg(NH^4)PO^4 + 6H^2O$ (phosphorsaure Ammoniak-Magnesia), scheidet sich bisweilen aus faulendem Harne ab. Sie findet sich ferner in den Harnsteinen pflanzenfressender Thiere, im Guano, in alten Düngergruben (Struvit) etc. Ueber ihre Bildung s. S. 541.

Kohlensaures Magnesium: $MgCO^3$.

(Mg: 28,57, C: 14,28, O: 57,15) oder (MgO: 47,62, CO^2: 52,38).

(Neutrales kohlensaures Magnesium.)

Das neutrale kohlensaure Magnesium findet sich in der Natur als Talkspath oder Magnesitspath in Rhomboëdern, welche mit denen des Kalkspaths isomorph sind. In derben Massen kommt dasselbe als Magnesit in ausgedehnten Lagern vor. In Verbindung mit kohlensaurem Calcium, meist begleitet von den Carbonaten des Eisens und Mangans, bildet das kohlensaure Magnesium als Dolomit: $MgCO^3 + CaCO^3$, mächtige Gebirgsstöcke.

Bringt man ein lösliches Magnesiumsalz in wässeriger Lösung mit kohlensaurem Kalium oder Natrium zusammen, so scheidet sich nicht das neutrale kohlensaure Magnesium, sondern ein basisch kohlensaures Salz aus. Löst man aber letzteres in kohlensäurehaltigem Wasser auf, so scheidet sich das neutrale Salz beim Stehen an der Luft, je nach der obwaltenden Temperatur, in nadelförmigen Krystallen: $MgCO^3 + 3H^2O$, oder in tafelförmigen Krystallen: $MgCO^3 + 5H^2O$, aus.

Basisch kohlensaures Magnesium.

(MgO: 40 bis 43,0; CO^2: 35 bis 37,0; H^2O: 20 bis 25,0.)

Syn.: *Magnesia carbonica, magnesia hydrico carbonica, magnesia alba*, kohlensaure Magnesia, basisch kohlensaure Magnesia, weisse Magnesia, basisches Magnesiumcarbonat.

Geschichtliches. Das basisch kohlensaure Magnesium ist im Anfange des 18. Jahrhunderts als Geheimmittel unter dem Namen *Magnesia alba* bekannt geworden. Die Bereitungsweise desselben wurde von Valentini 1707 und von Slevogt 1709 veröffentlicht. Die Bestandtheile der *Magnesia alba* lehrte jedoch erst Black 1756 kennen.

Das officinelle kohlensaure Magnesium, *Magnesia alba*, ist ein basisches Salz, dessen Zusammensetzung je nach der Temperatur der zur Darstellung desselben benutzten Lösungen, und je nach der Temperatur des Trocknens schwankt. Meist entspricht die Zusammensetzung des käuflichen Präparates, wenn dasselbe bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet

ist, der Formel $3\,MgCO^3 + Mg(OH)^2 + 3\,H^2O$ oder $4\,MgCO^3 + Mg(OH)^2 + 4\,H^2O$. Eine Verbindung von ähnlicher Zusammensetzung: $3\,MgCO^3 + Mg(OH)^2 + 3\,H^2O$ findet sich als Hydromagnesit am Vesuv.

Mischt man kalte, wässerige Lösungen von schwefelsaurem Magnesium und kohlensaurem Natrium, so scheidet sich basisch kohlensaures Magnesium als voluminöser Niederschlag aus, ohne dass dabei Kohlensäureanhydrid entweicht. Werden dagegen die beiden Lösungen heiss mit einander gemischt, so scheidet sich ein dichterer Niederschlag von basisch kohlensaurem Magnesium ab, und gleichzeitig entweichen beträchtliche Mengen von Kohlensäureanhydrid. In ersterem Falle geht viel Magnesia als saures kohlensaures Salz in das Filtrat über, auch löst sich beim Auswaschen des Niederschlages ein beträchtlicher Theil desselben wieder auf, wogegen in letzterem Falle dies wenig oder gar nicht stattfindet.

Darstellung. Um *Magnesia alba* darzustellen, mischt man gewöhnlich unter Umrühren die auf 60 bis 80^0 erwärmten Lösungen gleicher Gewichtstheile krystallisirten schwefelsauren Magnesiums und krystallisirten kohlensauren Natriums. Die Bittersalzlösung muss etwas im Ueberschusse bleiben, weil anderen Falles das Präparat natronhaltig wird.

	$4\,MgSO^4$	$+$	$4\,Na^2CO^3$	$+$	$x\,H^2O$	
	Schwefelsaures Magnesium		Kohlensaures Natrium		Wasser	
$=$	$[3\,MgCO^3 + Mg(OH)^2 + x\,H^2O]$	$+$	CO^2	$+$	$4\,Na^2SO^4$	
	Basisch kohlensaures Magnesium		Kohlensäureanhydrid		Schwefelsaures Natrium	

$$5\,MgSO^4 + 5\,Na^2CO^3 + x\,H^2O$$
$$= [4\,MgCO^3 + Mg(OH)^2 + x\,H^2O] + CO^2 + 5\,Na^2SO^4$$

Der unter Entwicklung von Kohlensäureanhydrid entstehende weisse Niederschlag wird auf einem Colatorium gesammelt, nach dem Abpressen mit Wasser von 50 bis 60^0 angerührt, und durch Auswaschen mit Wasser von der gleichen Temperatur von schwefelsaurem Natrium befreit. Schliesslich wird der gut abgetropfte Niederschlag in viereckige Formen, deren Wände von Leinwand gebildet werden, gebracht und an der Luft getrocknet.

Eigenschaften. Das officinelle Präparat kommt im Handel meist in lockeren, leicht zerreiblichen, weissen, viereckigen Stücken vor, welche zerrieben ein weisses, amorphes Pulver liefern. In reinem Wasser löst die *Magnesia alba* sich nur wenig, nämlich 1 : 2500 in kaltem, 1 : 9000 in heissem, leichter wird sie von kohlensäurehaltigem Wasser gelöst. Die wässerige Lösung reagirt ebenso wie das mit Wasser angefeuchtete basisch kohlensaure Magnesium schwach alkalisch. Verdünnte Säuren lösen die *Magnesia alba* unter Aufbrausen und Bildung der entsprechenden Salze auf. Bei gelindem Glühen verliert das Präparat Wasser und Kohlensäureanhydrid, und verwandelt sich in Magnesiumoxyd, *Magnesia usta*.

Wird das basisch kohlensaure Magnesium mit Wasser zu einer gleichmässigen Milch angeschüttelt, und in dieselbe alsdann Kohlensäureanhydrid eingeleitet, so entsteht eine klare Auflösung des in fester Form

bisher nicht dargestellten sauren kohlensauren Magnesiums: $MgH^2(CO^3)^2$ (*Aqua Magnesiae carbonicae*), aus der sich beim Stehen an der Luft das neutrale Salz: $MgCO^3 + 3H^2O$ (bei gewöhnlicher Lufttemperatur oder bei längerem Erwärmen auf 50⁰) oder $MgCO^3 + 5H^2O$ (bei Winterkälte) abscheidet.

Von Salmiaklösung wird die *Magnesia alba* unter Bildung löslicher Doppelsalze aufgelöst, ebenso bildet das kohlensaure Magnesium auch mit den kohlensauren Alkalien lösliche Doppelsalze. Letztere werden durch Digestion des basisch kohlensauren Salzes mit den Lösungen der sauren kohlensauren Alkalien erhalten.

Prüfung. Das basisch kohlensaure Magnesium bilde ein lockeres, sehr weisses, geschmackloses Pulver, welches in verdünnter Salpetersäure vollkommen klar löslich ist (Kieselsäure etc.). Die so erhaltene salpetersaure Lösung werde, nachdem sie mit Wasser verdünnt ist, durch Schwefelwasserstoff nicht verändert: Metalle —; durch Zusatz von salpetersaurer Silberlösung: Chlorverbindungen — und von salpetersaurer Baryumlösung: schwefelsaure Salze —, in letzterem Falle selbst nach längerem Stehen, gar nicht oder doch nur sehr wenig getrübt.

Ein Zusatz von Schwefelcyankaliumlösung veranlasse in der verdünnten salpetersauren Lösung des zu prüfenden Präparates nur eine schwache Rosafärbung: Eisen.

Kalk. 1) Die Prüfung auf Calciumverbindungen kann zunächst in der unter *Magnesia sulfurica* angeführten Weise geschehen, indem man die aus etwa 0,2 g *Magnesia alba* bereitete salpetersaure Lösung zuvor mit 100,0 Wasser verdünnt.

2) Man glüht eine Probe des kohlensauren Magnesiums in einem Porcellantiegel, schüttelt den Rückstand nach dem Erkalten mit der 50- bis 100-fachen Menge Wassers an, filtrirt nach einiger Zeit und prüft das Filtrat mit oxalsaurem Ammonium. Eine bisweilen erst nach einiger Zeit eintretende Trübung zeigt die Anwesenheit des Kalkes an.

Durch das Glühen wird das kohlensaure Magnesium und das etwa vorhandene kohlensaure Calcium in Magnesium-, bezüglich Calciumoxyd verwandelt, von denen sich beim Schütteln mit Wasser fast nur das Calciumoxyd löst.

Alkalien. Eine Probe des Präparates gebe beim Kochen mit Wasser eine Flüssigkeit, welche nach dem Filtriren und Verdampfen auf einem Uhrglase nur einen äusserst geringen Rückstand hinterlässt.

Beryllium (*Glycium*), Be.

Atomgewicht 9,2 (13,8)[1]), zwei- (drei-) werthig.

Geschichtliches. Das Berylliumoxyd (Beryllerde) wurde 1797 von Vauquelin im Beryll und im Smaragd entdeckt. Das Metall

---

1) Nach den Untersuchungen von L. F. Nilson und O. Pettersson hat das Beryllium eine specifische Wärme von 0,4079, und kommt demselben daher nicht das Atomgewicht 9,2, sondern 13,8 zu. Es würde somit dem Berylliumoxyd nicht die Formel BeO, sondern Be^2O^3 zu ertheilen, und mithin das Beryllium mehr dem Aluminium als dem Magnesium zur Seite zu stellen sein.

selbst ist jedoch erst von Wöhler und Bussy 1828 dargestellt, und von Debray 1854 in etwas grösserer Menge bereitet worden.

Vorkommen. Das Beryllium kommt nur in Verbindungen in einigen seltenen Mineralien vor. So z. B. in dem Beryll (kieselsaures Aluminium und kieselsaures Beryllium), welcher krystallisirt und schön grün gefärbt den Namen Smaragd führt; im Phenakit (kieselsaures Beryllium), im Chrysoberyll (Berylliumoxyd und Aluminiumoxyd), im Euklas (kieselsaures Beryllium-Aluminium).

Das Beryllium wird ähnlich dem Aluminium (s. dort) bereitet. Es ist ein weisses, geschmeidiges Metall vom specifischen Gewichte 2,1. An der Luft ist es unveränderlich. Wasser wird auch bei Siedehitze nicht davon zersetzt. Verdünnte Salzsäure und Schwefelsäure, auch Kali- und Natronlauge, lösen das Metall; Salpetersäure greift es wenig an.

Das dem Magnesiumoxyd sehr ähnliche Berylliumoxyd: BeO, liefert mit Säuren süss schmeckende Salze, daher der Namen Süsserde, Glycinerde. Aus den Lösungen derselben fällen Kalium- und Natriumhydroxyd weisses Berylliumhydroxyd: $Be(OH)^2$, welches in einem Ueberschusse des Fällungsmittels löslich ist: Unterschied vom Magnesium. Kohlensaure Alkalien fällen basisch kohlensaures Salz, welches sich jedoch in einem Ueberschusse des Fällungsmittels wieder löst: Unterschied von den Aluminiumsalzen. Auch in kohlensäurehaltigem Wasser ist das basisch kohlensaure Beryllium, entsprechend dem basisch kohlensauren Magnesium, löslich. Beim Verdunsten einer so bereiteten Lösung in einer Atmosphäre von Kohlensäureanhydrid krystallisirt über Schwefelsäure neutrales kohlensaures Beryllium: $BeCO^3 + 4H^2O$, aus.

Zink, Zn.

Atomgewicht 65,0, zweiwerthig.

Geschichtliches. Der Galmei, *Cadmia*, war bereits im Alterthume bekannt und fand zur Herstellung des Messings Verwendung. Paracelsus erwähnt zuerst des metallischen Zinks, welches zunächst aus dem Oriente nach Europa gekommen zu sein scheint. In Europa wird erst seit der Mitte des 18. Jahrhunderts metallisches Zink gewonnen.

Vorkommen. Das Zink findet sich in der Natur nicht in gediegenem Zustande, sondern nur in Gestalt seiner Verbindungen. So kommt es hauptsächlich als kohlensaures Salz im Galmei und im Zinkspath, als Schwefelzink in der Zinkblende, und in kleinerer Menge als kieselsaures Zink im Kieselzinkerz und im Willemit vor.

Gewinnung. Während früher fast ausschliesslich der Galmei zur Zinkgewinnung Verwendung fand, wird jetzt auch die Zinkblende dazu benutzt. Der zur Verwendung kommende Galmei wird zunächst geglüht (calcinirt), um Kohlensäure und Wasser zu entfernen, die Zinkblende dagegen zunächst geröstet (bei Luftzutritt erhitzt), um das Schwefelzink möglichst in Zinkoxyd zu verwandeln. Das so auf die eine oder andere Weise gewonnene, aus unreinem Zinkoxyd bestehende Product wird alsdann mit Kohle gemengt und der Destillation unterworfen. Die Zinkdestillation geschieht entweder aus thönernen Muffeln (schlesisches Verfahren) oder aus thönernen oder gusseisernen Röhren,

von denen 100 bis 150 in einem gemeinschaftlichen Ofen erhitzt werden (belgisches Verfahren), oder in Tiegeln, in welche ein nach unten absteigendes Rohr eingesetzt ist (englisches Verfahren). In den eisernen Vorlagen sammelt sich bei der Destillation zunächst eine graue, pulverige, aus einem Gemenge von fein vertheiltem Zink und Zinkoxyd bestehende Masse an: Zinkstaub —, später geht flüssiges Zink über. Das auf diese Weise gewonnene Zink ist jedoch noch nicht rein, sondern ist meist noch mit anderen Metallen, wie Eisen, Blei, Arsen, Cadmium verunreinigt. Um das Zink davon zu befreien, wird es wiederholt der Destillation unterworfen, und zwar führt man dieselbe entweder in thönernen Retorten oder in Tiegeln aus, in die ein nach unten absteigendes Rohr, welches jedoch nahezu bis unter den Deckel des Tiegels reicht, eingesetzt ist (*Destillatio per descensum*). Das zuerst Uebergehende, welches das Arsen und Cadmium hauptsächlich enthält, ebensowohl wie die letzten, in dem Destillationsgefässe verbleibenden Antheile, welche das Blei, Eisen etc. enthalten, werden hierbei gesondert. Auch durch Destillation eines innigen Gemisches von reinem Zinkoxyd und Kohle lässt sich chemisch reines Zink bereiten.

Eigenschaften. Das Zink ist ein bläulich weisses Metall mit stark glänzendem, blätterig-krystallinischem Bruche. Beim langsamen Erkalten krystallisirt es in hexagonalen Pyramiden. Das Zink hat ein specifisches Gewicht von 6,9 bis 7,2. Es schmilzt bei 433^0. Bei gewöhnlicher Temperatur ist das Zink ziemlich hart und spröde. Erwärmt man dasselbe, so dehnt es sich zwischen 0^0 und 100^0 zunächst sehr stark aus (um $^1/_{32}$), zwischen 100 und 150^0 wird es geschmeidig, so dass es sich leicht zu Platten auswalzen und durch Hämmern bearbeiten lässt, bei 200^0 erlangt das Metall eine solche Sprödigkeit, dass man es pulvern kann. Ueber 1000^0 verwandelt sich das Zink in Dampf, und lässt es sich in Folge dessen bei Luftabschluss destilliren. Bei Luftzutritt stark erhitzt, verbrennt es mit blendendem Lichte zu Zinkoxyd, welches in lockeren, weissen Flocken herumfliegt (*Lana philosophica, flores zinci*). An trockner Luft verändert sich das Zink bei gewöhnlicher Temperatur nicht, an feuchter Luft überzieht es sich mit einer dünnen Schicht von Zinkoxyd, bezüglich basisch kohlensaurem Zink, welches das Metall vor weiterer Oxydation schützt. Wasser wird bei gewöhnlicher Temperatur nicht von dem Zink zersetzt, wohl aber bei Glühhitze. In verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure löst sich das Zink unter Entwickelung von Wasserstoff und Bildung der entsprechenden Zinksalze. Jedoch wird das chemisch reine Zink in Glasgefässen von diesen Säuren nur sehr langsam angegriffen, leichter wenn es nicht ganz rein ist oder wenn man ihm eine Spur Platin in Gestalt einiger Tropfen Platinchlorid zusetzt. Ist die Schwefelsäure heiss und nicht genügend verdünnt, so findet gleichzeitig auch eine Entwickelung von Schwefelwasserstoff statt, in Folge der Reduction, welche ein Theil der Schwefelsäure durch den Wasserstoff erleidet. Auch von Salpetersäure wird das Zink gelöst; die neben salpetersaurem Zink gebildeten Producte sind jedoch je nach der Concentration der Säure, und je nach der bei der Einwirkung obwaltenden Temperatur, verschieden. Wasserstoff wird hierbei nicht entwickelt,

welches auch die Temperatur und die Concentration der Salpetersäure sein mag, indem der freiwerdende Wasserstoff auf einen anderen Theil der Salpetersäure reducirend einwirkt, und hierdurch Stickoxyd, Stickoxydul, Stickstoff und Ammoniak gebildet werden.

Kali- und Natronlauge lösen das Zink ebenfalls auf unter Entwickelung von Wasserstoff und Bildung von Zinkoxydkalium oder Zinkoxydnatrium.

Das Zink fällt die meisten Metalle aus ihren Salzlösungen, so z. B. das Blei, das Kupfer, das Cadmium, das Quecksilber, das Platin, das Silber, das Arsen. Nicht gefällt werden dagegen Eisen, Mangan, Kobalt, Nickel. Die durch Zink fällbaren Metalle können daher bei der Darstellung von Zinksalzen aus reinem Zink nicht in Lösung gehen, so lange noch ungelöstes Zink vorhanden ist.

Anwendung. Das metallische Zink hat wegen seiner Widerstandsfähigkeit gegen Luft und Wasser, und wegen seiner leichten Schmelzbarkeit Verwendung gefunden zur Herstellung von Gussgegenständen (Statuen, Ornamenten), von Bedachungen, von Dachrinnen, von Gefässen etc. Auch zur Herstellung von Legirungen, wie Messing, Tombak, Neusilber etc. findet das Zink Anwendung.

In seinen Verbindungen tritt das Zink als ein zweiwerthiges Element auf. Die Salze desselben sind farblos, wenn die betreffende Säure ungefärbt ist. In Wasser sind dieselben nur zum Theil löslich. Die in Wasser unlöslichen Zinksalze werden durch Säuren leicht zersetzt, und in Folge dessen gelöst; dasselbe bewirken wässerige kaustische Alkalien.

Die wässerige Lösung der Zinksalze besitzt saure Reaction und einen widrig metallischen Geschmack. Die Zinksalze wirken brechenerregend und sind in grösserer Dosis giftig.

Aus seinen Lösungen wird das Zink unmittelbar durch kein anderes Metall abgeschieden, dagegen erfolgt die Abscheidung, wenn man eine Zinklösung der Einwirkung des galvanischen Stromes aussetzt.

Erkennung. Die Verbindungen des Zinks charakterisiren sich auf trocknem Wege durch folgendes Verhalten:

Mit kohlensaurem Natrium gemengt und auf der Kohle mittelst der inneren Löthrohrflamme erhitzt, wird aus den Zinkverbindungen zunächst Zink reducirt. Da das reducirte Metall jedoch sofort verdampft und sich dabei oxydirt, so kann dasselbe nicht als solches wahrgenommen werden, sondern macht sich nur in Gestalt eines weissen, in der Hitze gelben Beschlages von Zinkoxyd bemerkbar, welcher sich auf der Kohle ablagert. Der Beschlag verschwindet wieder, wenn er mit der reducirenden Flamme angeblasen wird. Befeuchtet man denselben mit stark verdünnter salpetersaurer Kobaltlösung und glüht ihn alsdann nochmals, so färbt sich der Beschlag grün (Rinmann's Grün). Die neutralen Zinksalze werden durch Schwefelwasserstoff nur unvollständig gefällt; es tritt dagegen gar keine Fällung ein, wenn die Flüssigkeit zuvor mit

einer genügenden Menge Salzsäure angesäuert worden war. Die Zinklösungen werden durch Schwefelwasserstoff nur dann vollständig gefällt, wenn die Säure, woran das Zink gebunden ist, eine schwache, z. B. Essigsäure, ist. In einer mit Schwefelwasserstoff gesättigten salzsauren Zinklösung wird daher alles Zink als Schwefelzink abgeschieden werden, sobald man eine genügende Menge von essigsaurem Natrium oder essigsaurem Ammonium der zu fällenden Flüssigkeit zufügt. Der durch Schwefelwasserstoff erzeugte Niederschlag besteht aus weissem Schwefelzink: ZnS, welches unlöslich in kaustischen Alkalien, löslich in verdünnten Mineralsäuren ist. Schwefelammonium bewirkt dieselbe Fällung. Kalium-, Natrium- und Ammoniumhydroxyd bewirken in Zinksalzlösungen einen weissen Niederschlag von Zinkhydroxyd, $Zn(OH)^2$, welcher sich jedoch in einem Ueberschusse des Fällungsmittels wieder löst. Kohlensaures Ammonium fällt basisch kohlensaures Zink, welches im Ueberschusse des Fällungsmittels ebenfalls löslich ist. Kohlensaures, phosphorsaures und oxalsaures Kalium oder Natrium erzeugen in Zinksalzlösungen weisse Niederschläge, welche löslich sind in verdünnten Mineralsäuren, ebenso auch in kaustischen Alkalien und in Ammoniak. Der durch kohlensaures Kalium oder Natrium hervorgerufene, aus basisch kohlensaurem Zink bestehende Niederschlag löst sich auch zum Unterschiede von den Thonerdesalzen in Chlorammonium auf. Kaliumeisencyanür fällt aus den Lösungen der Zinksalze weisses, gallertartiges, in Ammoniak und in verdünnter Salzsäure unlösliches Zinkeisencyanür: $Zn^2Fe(CN)^6$.

Handelt es sich um den Nachweis von Zink bei Gegenwart von organischen Substanzen — in toxicologischen Fällen —, so wird man die Masse entweder einäschern und den Rückstand mit Salzsäure extrahiren, oder man wird dieselbe in zerkleinertem Zustande mittelst Salzsäure und chlorsaurem Kalium oxydiren (s. S. 287). Die auf die eine oder andere Weise erhaltene klare salzsaure Lösung sättigt man nach genügender Verdünnung mit Schwefelwasserstoff, filtrirt den etwa nach einiger Zeit entstandenen Niederschlag ab, und versetzt das Filtrat mit so viel essigsaurer Natriumlösung, als erforderlich ist, um alle freie Salzsäure zu binden. Der ausgeschiedene weisse oder grauweisse Niederschlag von Schwefelzink ist nach dem Absetzen auf einem Filter zu sammeln, mit Schwefelwasserstoff und etwas Chlorammonium enthaltendem Wasser auszuwaschen, und dann in Salzsäure zu lösen. Ueber die weitere Erkennung s. oben.

Soll Regenwasser auf einen Zinkgehalt geprüft werden, so dampfe man ein grösseres Quantum (10 bis 20 l) auf ein kleines Volum ein, mache die rückständige Flüssigkeit mit Salzsäure sauer, sättige dieselbe mit Schwefelwasserstoff und verfahre weiter, wie vorstehend erörtert.

Nachweis von Zinkoxyd in Kautschuk- oder Gummiwaaren. Die betreffenden Gegenstände werden in feine Schnitzel zerschnitten und diese allmälig in geschmolzenen Salpeter eingetragen. Die vollständig weisse Masse werde mit Schwefelsäure enthaltendem Wasser aufgeweicht, ein etwaiger, aus schwefelsaurem Blei bestehender Niederschlag abfiltrirt und die saure Lösung dann mit Schwefelwasserstoff etc., wie vorstehend erörtert, behandelt.

Quantitative Bestimmung. Die quantitative Bestimmung des Zinks geschieht als Zinkoxyd: ZnO, oder als Schwefelzink: ZnS.

a. Als Zinkoxyd. Die von Ammoniaksalzen freie Lösung des Zinks werde zum Kochen erhitzt, sodann kohlensaure Natriumlösung in geringem Ueberschusse zugefügt, und das Ganze einmal aufgekocht. Ein längeres Kochen ist wegen der eintretenden Rückzersetzung des gebildeten basisch kohlensauren Zinks zu vermeiden. Der auf diese Weise erzielte Niederschlag von basisch kohlensaurem Zink ist nach dem Abfiltriren anhaltend mit heissem Wasser auszuwaschen, sodann zu trocknen, mässig zu glühen und nach dem Erkalten im Exsiccator als Zinkoxyd: ZnO, zu wiegen. Das Filter ist zuvor möglichst von dem Niederschlage zu befreien, und in der äussersten Spitze der Flamme zu verbrennen. Enthielt die Lösung des zu bestimmenden Zinksalzes Ammoniaksalze, so ist sie mit dem kohlensauren Natrium so lange zu erwärmen, bis nach erneutem Zusatze davon kein Ammoniakgeruch mehr zu bemerken ist.

b. Als Schwefelzink. Enthält die zu bestimmende Zinklösung beträchtliche Mengen von Ammoniaksalzen, so pflegt man gewöhnlich daraus das Zink als Schwefelzink abzuscheiden, und als solches zur Wägung zu bringen. Die Fällung geschieht entweder durch Schwefelammonium bei Gegenwart von Ammoniaksalzen oder durch Schwefelwasserstoff in essigsaurer, keine freien Mineralsäuren enthaltender Lösung, bei Gegenwart von essigsaurem Ammonium. In beiden Fällen lässt man den voluminösen Niederschlag möglichst absetzen, wäscht ihn einige Male durch Decantiren mit Schwefelwasserstoff und Chlorammonium enthaltendem Wasser aus, sammelt ihn alsdann auf einem Filter, und wäscht ihn gut bedeckt schliesslich mit derselben Flüssigkeit vollständig aus. Nach dem Trocknen glüht man das Schwefelzink, nach einem Zusatze von etwas Schwefelpulver, im Wasserstoffstrome (s. S. 201), lässt dasselbe darin erkalten, wägt den Rückstand und wiederholt die Operation bis zum constanten Gewichte. Der aus Schwefelzink: ZnS, bestehende Rückstand ist nach dem Ansatze:

$$\underset{(97,0)}{ZnS} : \underset{(81,0)}{ZnO} = \text{gefundene Menge } ZnS : x$$

auf Zink zu berechnen.

Prüfung des Zinks. Das gewöhnliche Zink des Handels ist niemals rein, sondern enthält stets grössere oder geringere Mengen von Blei, Cadmium, Eisen, Arsen, bisweilen auch Schwefel, Kohle und Phosphor.

Die fremden Metalle, besonders das Blei und Cadmium, bleiben als eine schwarze schwammige Masse zurück, wenn man das Zink in verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) löst und man Sorge trägt, dass ein Stückchen metallisches Zink dabei ungelöst bleibt. Leitet man das sich hierbei entwickelnde Wasserstoffgas in eine Lösung von essigsaurem Blei, so trete keine Schwärzung von gebildetem Schwefelblei ein: Schwefel. Der Nachweis von Arsen oder Antimon im Zink geschieht in dem Marsh'schen Apparate (s. dort), der des Phosphors in der unter Ausmittelung von Phosphor, S. 254, besprochenen Weise.

Die durch Auflösen des Zinks in verdünnter Schwefelsäure erhaltene Lösung erleide, nachdem sie mit Schwefelsäure sauer gemacht ist, durch Sättigung mit Schwefelwasserstoff keine oder doch nur eine sehr geringe Fällung: Blei, Kupfer, Cadmium. Die mit Schwefelwasserstoff gesättigte Zinklösung, bezüglich das Filtrat von dem in saurer Lösung entstandenen Niederschlage, liefere auf Zusatz von Ammoniak im Ueberschusse einen rein weissen Niederschlag von Schwefelzink. Die Anwesenheit von Eisen würde sich durch eine

schmutzig-grüne Färbung kennzeichnen. Ein Eisengehalt des Zinks kann auch in der schwefelsauren Lösung desselben, nachdem sie zuvor mit etwas Salpetersäure gekocht worden ist, an der Rothfärbung, welche nach dem Erkalten ein Zusatz von Schwefelcyankalium veranlasst, oder an der Blaufärbung, die ein Zusatz von überschüssiger Ferrocyankaliumlösung hervorruft, leicht erkannt werden.

Zincum granulatum. Das Zink kann leicht gekörnt werden durch Eingiessen des geschmolzenen Metalls in kaltes Wasser unter stetem starkem Umrühren.

Verbindungen des Zinks.

Chlorzink: $ZnCl^2$.

(Zn: 47,80; Cl: 52,20.)

Syn.: *Zincum chloratum, zincum muriaticum, butyrum zinci,* salzsaures Zink, Zinkchlorid, Zinkbutter.

Geschichtliches. Das Chlorzink wurde zuerst von Glauber 1648 in unreinem Zustande durch Lösen von Galmei in Salzsäure dargestellt. Die sogenannte Zinkbutter, *Butyrum zinci* — wasserfreies Chlorzink — bereitete Hellot 1735 durch Destillation von Zinkoxyd mit Salmiak; das gleiche Präparat erhielt Pott 1741 durch Destillation von Zink mit Quecksilberchlorid.

Das wasserfreie Chlorzink wird erhalten durch Verbrennen dünner Zinkblättchen im Chlorgase, oder durch Abdampfen der wässerigen Lösung desselben und Destilliren des Rückstandes. Auch durch Destillation eines Gemisches aus 1 Thl. Zinkfeile und 2 Thln. Quecksilberchlorid, oder eines innigen Gemenges von 16 Thln. wasserfreien Zinkvitriols und 12 Thln. Chlornatriums, kann dasselbe bereitet werden.

Das officinelle Chlorzink, welches stets kleinere oder grössere Mengen von Wasser enthält, wird durch Eindampfen einer wässerigen Chlorzinklösung zur Trockne gewonnen. Letztere erhält man am einfachsten, wenn man in einer Porcellanschale 5 Thle. reines Zinkoxyd, oder $5\frac{1}{2}$ Thle. basisch kohlensaures Zink mit 20 Thln. destillirten Wassers anreibt, und dann 18 Thle. reiner Salzsäure von 25 Proc. HCl zufügt. Durch gelindes Erwärmen im Wasserbade löst sich das Zinkoxyd leicht auf:

$$\underset{\substack{\text{Zinkoxyd}\\(81,0)}}{ZnO} + \underset{\substack{\text{Chlorwasserstoff}\\(73 = 292\text{ v. }25\text{ Proc.})}}{2\,HCl} = \underset{\substack{\text{Chlorzink}\\(136,0)}}{ZnCl^2} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O}$$

Ist alles Zinkoxyd gelöst, so filtrirt man die Flüssigkeit durch Asbest, oder nach genügender Verdünnung auch durch Papier. Die klare, noch mit einigen Tropfen Salzsäure versetzte Lösung ist alsdann in einer Porcellanschale im Sandbade oder auf einem Drahtnetze unter stetem Umrühren soweit einzudampfen, bis die Masse anfängt bröcklich zu werden. Dann lässt man erkalten und bringt das Salz sofort in trockne, wohl verschliessbare Gefässe.

Sobald die Salzmasse anfängt breiartige Beschaffenheit anzunehmen, muss die Hitze gemässigt werden, weil sonst eine zu starke Bildung von basischem Chlorzink — Zinkoxychlorid — stattfindet. Eine schwache Zersetzung ist bei dem Eindampfen zur Trockne nicht zu vermeiden, indem etwas Chlorwasserstoff entweicht und in Folge dessen etwas Zinkoxyd gebildet wird, welches sich mit dem unzersetzten Chlorzink zu basischem Chlorzink — Zinkoxychlorid — verbindet. 10 Thle. Zinkoxyd liefern theoretisch 16,78 Thle. wasserfreies Chlorzink:

$$81{,}0 : 136{,}0 = 10 : x; \quad x = 16{,}78.$$

An Stelle des reinen Zinkoxyds kann auch das käufliche eisenfreie Zinkweiss Verwendung finden, jedoch ist die Lösung desselben, falls das Zinkweiss fremde Metalle, wie Blei, Cadmium (s. unten) enthielt, vor der Filtration noch 24 Stunden lang mit etwas metallischem eisenfreiem Zink, behufs Abscheidung jener fremden Metalle, zu digeriren.

Auch durch Auflösen von 1 Thl. metallischen Zinks in einem Gemisch von $4^1/_2$ Thln. officineller reiner Salzsäure und 4 Thln. destillirten Wassers, wobei man Sorge trägt, dass eine kleine Menge Zink ungelöst bleibt, lässt sich eine Lösung von Chlorzink bereiten:

Zn	+	2 HCl	=	ZnCl²	+	H²O
Zink		Chlorwasserstoff		Chlorzink		Wasser
(65,0)		(73 = 292 v. 25 Proc.)		(136,0)		

Die auf letztere Weise erhaltene Chlorzinklösung ist jedoch vor dem Eindampfen von Eisen zu befreien. Es geschieht dies wie bei der Bereitung des Zinkvitriols, mittelst Chlor und Zinkoxyd (s. dort).

Eigenschaften. Das Chlorzink bildet eine weisse, bröckliche, stark ätzende Masse, welche sehr zerfliesslich ist und in Folge dessen wohl verschlossen aufbewahrt werden muss. Erhitzt schmilzt dasselbe und verflüchtigt sich grösstentheils unzersetzt, meist einen kleinen Rückstand von basisch Chlorzink hinterlassend. Das specifische Gewicht des wasserfreien Chlorzinks beträgt 2,75. In Wasser und Alkohol ist das Salz sehr leicht löslich. In Folge eines kleinen Gehaltes an basischem Chlorzink löst sich das Chlorzink gewöhnlich zu einer etwas trüben Flüssigkeit auf, die jedoch auf Zusatz von einem Tropfen Salzsäure sich sofort klärt. Die wässerige Chlorzinklösung besitzt saure Reaction und einen unangenehmen, ätzenden Geschmack. Aus der sehr concentrirten, mit etwas Salzsäure versetzten Lösung scheidet sich das Chlorzink in octaëdrischen, ein Molecül Krystallwasser enthaltenden Krystallen: $ZnCl^2 + H^2O$, ab.

Wegen der grossen Verwandtschaft zum Wasser wird das wasserfreie Chlorzink häufig als Wasser entziehender Körper benutzt. Das rohe Chlorzink, welches durch Auflösen von Zinkblende oder Galmei in roher Salzsäure und Eindampfen der so gewonnenen Lösung bereitet wird, dient zum Imprägniren des Holzes, zur Conservirung anatomischer Präparate etc.

Digerirt man eine concentrirte Chlorzinklösung mit Zinkoxyd, so vereinigen sich beide Körper zu Oxychloriden von wechselnder Zusammensetzung, die anfangs eine plastische, allmälig erhärtende Masse, welche als Kitt verwendbar ist, bilden.

Mit Chlorammonium und den Chlorverbindungen der Alkalimetalle vereinigt sich das Chlorzink zu krystallisirbaren Doppelsalzen, z. B.: $ZnCl^2 + 2NH^4Cl$, Chlorzink-Chlorammonium; $ZnCl^2 + 2KCl$, Chlorzink-Chlorkalium etc.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Chlorzinks ergiebt sich durch folgendes Verhalten:

Es sei weiss und trocken; verflüchtige sich beim Erhitzen bis auf einen sehr kleinen Rückstand von Zinkoxyd; löse sich in gleichviel Wasser zu einer wenig trüben Flüssigkeit, die auf Zusatz von einem Tropfen Salzsäure klar, durch weiteren Zusatz eines mehrfachen Volums Alkohol aber nicht getrübt wird: fremde Salze.

Die wässerige, mit Salzsäure stark sauer gemachte Lösung des Chlorzinks werde durch Schwefelwasserstoff nicht verändert; ein weiterer Zusatz von Ammoniak veranlasse nur eine rein weisse Fällung: fremde Metalle würden eine schmutzige Färbung des Niederschlages bedingen.

Chlorbaryum trübe die verdünnte salzsaure Lösung (1 : 10) selbst bei längerem Stehen nicht: schwefelsaures Salz.

Die wässerige Chlorzinklösung gebe auf Zusatz von kohlensaurer Ammoniumlösung einen rein weissen, in einem Ueberschusse des Fällungsmittels sich wieder vollständig lösenden Niederschlag: Calcium-, Eisensalze —; ein Zusatz von phosphorsaurem Natrium veranlasse in dieser ammoniakalischen Lösung, selbst auch nach längerer Zeit, keine krystallinische Abscheidung: Magnesiumsalz.

Ein Gehalt an Eisen lässt sich ferner in der salzsauren, wässerigen Lösung des zu prüfenden Chlorzinks durch Zusatz von Schwefelcyankaliumlösung an der eventuell eintretenden Rothfärbung erkennen.

Bromzink: $ZnBr^2$ und Jodzink: ZnJ^2 sind zerfliessliche, dem Chlorzink ähnliche Salze, welche in analoger Weise bereitet werden.

Sauerstoff- und Sauerstoff-Wasserstoffverbindungen des Zinks.

Das Zink liefert mit dem Sauerstoff nur eine Verbindung, das Zinkoxyd: ZnO, dem das Zinkhydroxyd: $Zn(OH)^2$ entspricht.

Zinkoxyd: ZnO.

(Zn: 80,25, O: 19,75.)

Geschichtliches. Das Zinkoxyd wurde bereits im Alterthume als weisser Rauch bei der Bearbeitung zinkhaltiger Substanzen beobachtet und als Cadmia oder Pompholix bezeichnet. Die Alchemisten des Mittelalters nannten dasselbe seiner lockeren, wolligen Beschaffenheit wegen *Lana philosophica* oder wegen der Aehnlichkeit mit den Schneeflocken *Nix alba*, woraus dann später die Bezeichnung *Nihilum album* entstanden ist.

Vorkommen. Das Zinkoxyd findet sich, verunreinigt mit Mangan, in der Natur als Rothzinkerz oder Zinkit. Zuweilen setzt es sich auch in krystallisirtem Zustande in den Spalten der Zinkdestillationsapparate ab.

Darstellung. Das Zinkoxyd wird entweder durch Verbrennen des metallischen Zinks an der Luft oder durch Glühen von Zinkhydroxyd, von basisch kohlensaurem Zink oder von salpetersaurem Zink erhalten.

Eigenschaften. Das natürlich vorkommende Zinkoxyd: Zinkit, oder Rothzinkerz, bildet ebenso wie das in den Zinköfen sich absetzende Zinkoxyd hexagonale Krystalle vom specif. Gew. 5,6 bis 6,0. Das durch Verbrennen von Zink oder durch Glühen von basisch kohlensaurem Zink bereitete Präparat ist ein weisses, unschmelzbares, in der Hitze sich gelbfärbendes, amorphes Pulver. Dasselbe ist in Wasser unlöslich, leicht löslich aber in Säuren. Durch Wasserstoff kann das Zinkoxyd nur sehr schwierig zu Metall reducirt werden, leicht dagegen durch Kohle.

Erhitzt man das amorphe Zinkoxyd im Sauerstoffstrome auf eine sehr hohe Temperatur, so geht es in den krystallisirten Zustand, und zwar ebenfalls in hexagonale Krystalle über.

An der Luft aufbewahrt, zieht das amorphe Zinkoxyd leicht Kohlensäureanhydrid an. Das reine Zinkoxyd verändert Lackmuspapier durchaus nicht, wenn es in angefeuchtetem Zustande damit in Berührung gebracht wird.

Käufliches Zinkoxyd, Zinkweiss.

Syn.: *Zincum oxydatum venale, zincum oxydatum via sicca paratum, flores zinci*, Zinkblumen.

Darstellung. Erhitzt man das Zink an der Luft zum Glühen, so verbrennt es mit blendender, bläulich weisser Flamme zu Zinkoxyd, welches in lockeren Flocken niederfällt. Will man auf diese Weise Zinkoxyd darstellen, so trägt man in weissglühende Retorten, welche den zur Leuchtgasfabrikation verwendeten sehr ähnlich sind, 1 bis 2 Zinkplatten durch eine vordere Oeffnung ein. Die sich entwickelnden Zinkdämpfe stossen auf einen, etwa auf 300^0 erwärmten Luftstrom, welcher dieselben sofort zu Zinkoxyd oxydirt und letzteres als lockere Masse in Kammern fortführt. In der Retortennähe fällt ein grauweisses, schweres, aus einem Gemenge von fein vertheiltem Zink und Zinkoxyd bestehendes Pulver: Zinkstaub —, nieder, während in den entfernter belegenen Kammern sich ein weisses Zinkoxyd als lockeres, fein vertheiltes Pulver absetzt.

Prüfung. Das Zinkweiss, welches sich meist im Handel in sehr grosser Reinheit befindet, sei ein weisses, in verdünnter Essigsäure (von 30 Proc.) leicht und bei gelindem Erwärmen vollständig lösliches Pulver: metallisches Zink setzt sich als graues Pulver ab. In dieser Lösung entstehe auf Zusatz von kohlensaurer Ammoniumlösung ein rein weisser, in einem Ueberschusse des

Fällungsmittels wieder vollständig löslicher Niederschlag. Fügt man zu der ammoniakalischen Lösung ein gleiches Volum gesättigtes Schwefelwasserstoffwasser, so entstehe nur ein rein weisser, in Salzsäure löslicher Niederschlag von Schwefelzink. Ein Blei-, Eisen-, Cadmiumgehalt würde sich durch eine schmutziggraue oder gelbliche Färbung des Niederschlages bemerkbar machen. Ein Bleigehalt bis zu $\frac{1}{2}$ Proc. lässt sich nach E. Biltz noch in folgender Weise ermitteln. Die im Verhältnisse von 1 : 10 aus 0,2 g des zu prüfenden Zinkweisses in verdünnter Essigsäure bereitete Lösung werde nach dem Erkalten auf Zusatz einiger Tropfen Jodkaliumlösung nicht gelblich getrübt: Jodblei.

Ist das Zinkweiss eisenhaltig, so erleidet die salzsaure Lösung desselben auf Zusatz von Schwefelcyankalium eine Rothfärbung, auf Zusatz von gelbem Blutlaugensalz im Ueberschusse eine Blaufärbung.

Das Zinkweiss dient im ausgedehnten Maasse als Malerfarbe.

Reines Zinkoxyd.

Syn.: *Zincum oxydatum purum, zincum oxydatum via humida paratum.*

Darstellung. Eine beliebige Menge trocknes, zerriebenes, basisch kohlensaures Zink (siehe unten) werde in einem bedeckten Tiegel, unter zeitweiligem Umrühren, so lange schwach geglüht, bis eine herausgenommene Probe, nach dem Erkalten, beim Eintragen in verdünnte Schwefelsäure keine Entwickelung von Kohlensäureanhydrid mehr bemerken lässt. Nach dem Erkalten werde das Präparat sofort in wohl verschliessbare Gefässe gebracht.

$[2\,ZnCO^3 + 3\,Zn(OH)^2]$	$=$	$5\,ZnO$	$+$	$2\,CO^2$	$+$	$3\,H^2O$
Basisch kohlensaures Zink		Zinkoxyd		Kohlensäure-anhydrid		Wasser
(547)		(405)				

10 Thle. basisch kohlensaures Zink liefern theoretisch 7,4 Thle. Zinkoxyd:

$$547 : 405 = 10 : x;\; x = 7,4.$$

Prüfung. Das reine Zinkoxyd sei ein vollkommen neutrales, zartes, weisses, in der Glühhitze sich gelbfärbendes Pulver, welches in Essigsäure von 30 Proc. sich im Verhältnisse von 1 : 10 vollständig und ohne Aufbrausen löse: Metallisches Zink und kohlensaures Zink. Die klare essigsaure Lösung werde, wie oben unter Zinkweiss erörtert, auf fremde Metalle geprüft.

1 bis 2 g des zu prüfenden Präparates mit der 10fachen Menge destillirten Wassers digerirt, lieferen ein Filtrat, welches weder durch Salpetersäure enthaltende Silberlösung: Chlorverbindungen —, noch durch salzsäurehaltige Chlorbaryumlösung: schwefelsaures Salz —, selbst auch nach längerem Stehen, nicht getrübt wird. Ein anderer Theil jenes Filtrates hinterlasse beim Verdunsten auf einem Uhrglase keinen Rückstand: lösliche Salze.

Zinkhydroxyd, Zinkoxydhydrat: $Zn(OH)^2$, scheidet sich als ein weisser, voluminöser Niederschlag ab, wenn man eine Zinksalzlösung mit Natronlauge versetzt. In Wasser ist dasselbe unlöslich, löslich dagegen in Kali- und Natronlauge, sowie auch in Ammoniak. Aus letzterem Grunde ist bei der Fällung des Zinkhydroxyds ein Ueberschuss des Fällungsmittels zu vermeiden. Aus den Lösungen in überschüssigem Alkali kann das Zinkhydroxyd durch Kochen wieder abgeschieden werden.

Die als *Nihilum album*, Weisses Nichts, *Nix alba*, Pompholix zuweilen noch angewendeten Präparate bestehen aus unreinem Zinkoxyd, welches auf trockenem Wege bereitet ist. Dasselbe gilt von *Tutia, Tutia praeparata, Cadmia fornacum*, Präparaten, welche eine grauweisse Masse bilden, die aus den Spalten und Rissen der Zinköfen herausgekratzt wird.

Verbindungen des Zinks mit sauerstoffhaltigen Säuren.

Schwefelsaures Zink: $ZnSO^4 + 7H^2O$.

(Zn: 22,65, S: 11,15, O: 22,30, H^2O: 43,90)
oder (ZnO: 28,22, SO^3: 27,88, H^2O: 43,90).

Syn.: *Zincum sulfuricum*, *zincum oxydatum sulfuricum*, *vitriolum album purum*, schwefelsaures Zinkoxyd, weisser Vitriol, weisser Galitzenstein, Zinkvitriol.

Geschichtliches. Das schwefelsaure Zink wurde unter dem Namen weisser Vitriol schon im 15. Jahrhundert von Basilius Valentinus beschrieben. Die Darstellung desselben geschah in Goslar am Harz durch Auslaugen gerösteter Zinkerze. Die Bestandtheile des Zinkvitriols sind erst 1735 durch Brandt, welcher denselben durch Auflösen von Zink in verdünnter Schwefelsäure bereitete, mit Sicherheit bekannt geworden.

Darstellung. a. Aus Zinkweiss. Behufs Bereitung kleinerer Mengen von schwefelsaurem Zink empfiehlt sich die Darstellung desselben aus Zinkweiss. Zu diesem Behufe verdünnt man in einem Kolben oder in einer Porcellanschale 5 Thle. reiner Schwefelsäure mit 20 Thln. destillirten Wassers und trägt in das erwärmte Gemisch 4 Thle. eisenfreies Zinkweiss (Prüfung auf Eisen siehe oben) ein:

$$ZnO + H^2SO^4 + xH^2O = ZnSO^4 + 7H^2O + xH^2O$$

ZnO	H^2SO^4	xH^2O	$ZnSO^4 + 7H^2O$	xH^2O
Zinkoxyd	Schwefelsäure	Wasser	Schwefelsaures Zink	Wasser
(81,0)	(98)		(287)	

Nach geschehener Lösung digerirt man die Flüssigkeit, falls das angewendete Zinkweiss Blei oder Cadmium enthielt — Prüfung siehe oben — noch 24 Stunden mit etwas eisenfreiem metallischem Zink, um jene Metalle abzuscheiden. Alsdann filtrirt man die Lösung, fügt noch etwas reine Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaction zu — um die Bildung von basischem Salz zu vermeiden — und dampft dieselbe zur Krystallisation ein. War das Zinkweiss frei von fremden Metallen, wie es bei guten Handelssorten der Fall ist, so kann die schwefelsaure Lösung desselben nach der Filtration und dem schliesslichen Zusatze von etwas freier Schwefelsäure direct zur Krystallisation eingedampft werden.

100 Thle. Zinkweiss liefern theoretisch 35,43 Thle. krystallisirten Zinkvitriol:

$$ZnO : ZnSO^4 + 7H^2O = 100 : x;\ x = 35{,}43.$$
$$(81{,}0) \qquad (287{,}0)$$

b. Aus metallischem Zink. In einer Porcellanschale oder in einem Topfe verdünne man 3 Thle. englischer Schwefelsäure mit 15 Thln. Wassers und trage in das Gemisch $2\frac{1}{2}$ Thle. zerkleinertes Zink ein. Nachdem die erste heftige Einwirkung vorüber ist, erwärmt man die Mischung so lange, bis eine Gasentwickelung nicht mehr stattfindet:

Zn	+	H^2SO^4	+	$x H^2O$	=	$ZnSO^4 + 7 H^2O$	+	H^2	+	$x H^2O$
Zink		Schwefelsäure		Wasser		Schwefelsaures Zink		Wasserstoff		Wasser
(65,0)		(98)				(287)				

Es ist behufs Abscheidung der dem Zink beigemengten fremden Metalle Sorge zu tragen, dass etwas metallisches Zink im Ueberschusse vorhanden sei. Man wendet daher an Stelle von 2 Thln. Zink besser $2\frac{1}{2}$ Thle. an. Die so erhaltene Lösung von schwefelsaurem Zink ist nach der Filtration zunächst von dem meist beigemengten schwefelsauren Eisenoxydul zu befreien; die übrigen etwa in dem Zink vorhanden gewesenen fremden Metalle sind in Gestalt einer schwammigen, schwarzen Masse ungelöst geblieben, sobald metallisches Zink im Ueberschusse vorhanden war. Um von der Anwesenheit des schwefelsauren Eisenoxyduls sich zu überzeugen, versetzt man eine Probe der Zinklösung mit etwas frisch aufgelöstem rothem Blutlaugensalz. War die Lösung eisenfrei, so entsteht nur ein gelbrother Niederschlag, enthielt sie dagegen Eisen, so besitzt der Niederschlag eine blaugrüne Färbung. In letzterem Falle leitet man in die Zinklösung, welche auf etwa 30 Thle. verdünnt ist und sich in einer verschliessbaren Flasche befindet, so viel Chlorgas ein, bis die Flüssigkeit nach dem Umschütteln deutlich danach riecht, und überlässt alsdann die Mischung unter zeitweiligem Umschütteln 12 Stunden lang sich selbst. Ist nach Verlauf dieser Zeit der Geruch nach Chlor noch deutlich wahrnehmbar, so kann man sicher sein, dass alles in der Flüssigkeit enthaltene Eisenoxydulsalz in Eisenoxydsalz übergeführt ist. Man fügt alsdann zu der Flüssigkeit so viel käufliches Zinkoxyd, welches zuvor mit Wasser zu einem homogenen Brei angerieben ist, bis dasselbe nach dem Umschütteln nicht mehr gelöst wird (etwa $\frac{1}{10}$ Thl. ZnO). Nachdem die Mischung unter zeitweiligem Umschütteln 12 Stunden lang gestanden hat, filtrirt man zunächst eine Probe der Lösung ab und prüft dieselbe mit Schwefelcyankalium- oder gelber Blutlaugensalzlösung auf Eisen. Tritt keine Roth- resp. Blaufärbung mehr ein, so filtrirt man und dampft zur Krystallisation ein, nachdem man zu der klaren Zinklösung noch etwas reine Schwefelsäure zugefügt hat. Sollte indessen noch eine Eisenreaction eingetreten sein, so muss von Neuem etwas mit Wasser angeriebenes Zinkoxyd zugefügt und damit die Lösung abermals 12 Stunden digerirt werden.

Durch das Chlor wird das Eisenoxydulsalz in Eisenoxydsalz verwandelt, welches alsdann durch das überschüssig zugesetzte Zinkoxyd als Eisenhydroxyd abgeschieden wird:

$6 FeSO^4$	+	6 Cl	=	$2 Fe^2(SO^4)^3$	+	Fe^2Cl^6
Schwefelsaures Eisenoxydul		Chlor		Schwefelsaures Eisenoxyd		Eisenchlorid

$2 Fe^2(SO^4)^3$	+	Fe^2Cl^6	+	9 ZnO	+	$9 H^2O$	=	$3 Fe^2(OH)^6$
Schwefelsaures Eisenoxyd		Eisenchlorid		Zinkoxyd		Wasser		Eisenhydroxyd

+	$6 ZnSO^4$	+	$3 ZnCl^2$
	Schwefelsaures Zink		Chlorzink

Die nach dem Eindampfen und Erkalten ausgeschiedenen Krystalle von schwefelsaurem Zink sind auf einem Trichter zu sammeln und nach dem vollständigen Abtropfen noch mit kleinen Mengen destillirten Wassers so lange auszuwaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit durch Silberlösung keine oder doch nur noch eine sehr geringe Trübung erleidet. Hierauf trockne man die Krystalle bei gewöhnlicher Temperatur zwischen Fliesspapier. Aus der Mutterlauge kann durch Eindampfen eine zweite Krystallisation erzielt werden, welche in gleicher Weise wie die erste zu behandeln ist. Die letzten an Chlorzink ziemlich reichen Laugen finden am geeignetsten eine Verwendung zur Darstellung von basisch kohlensaurem Zink.

10 Thle. metallisches Zink liefern theoretisch 44,15 Thle. schwefelsaures Zink:

$$\underset{65,0}{Zn} : \underset{287,0}{ZnSO^4 + 7H^2O} = 10 : x; \quad x = 44,15.$$

In praxi wird natürlich in Anbetracht der Verluste an Chlorzink beträchtlich weniger an reinem Salze erhalten werden.

Eigenschaften. Das schwefelsaure Zink krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur aus seinen Lösungen mit 7 Molecülen Krystallwasser: $ZnSO^4 + 7H^2O$, in farblosen, durchsichtigen, rhombischen Säulen, welche isomorph mit den Krystallen des schwefelsauren Magnesiums sind. Bei rascher Krystallisation bildet das Salz kleine Nadeln, welche in ihrem Aeusseren von der im Handel gewöhnlich vorkommenden Form des Bittersalzes nicht zu unterscheiden sind. Beide Salze sind jedoch leicht zu unterscheiden durch die saure Reaction, welche die Lösung des schwefelsauren Zinks besitzt, den metallischen Geschmack derselben und die weisse Fällung, welche Schwefelwasserstoffwasser darin hervorruft. Das specifische Gewicht des Zinkvitriols beträgt nahezu 2,0. Die Krystalle des schwefelsauren Zinks verwittern schwach an der Luft; im Vacuum und bei 100° verlieren sie 6 Molecüle Wasser. Das siebente Molecül Wasser geht erst über 200° weg. In starker Glühhitze wird das wasserfreie Salz vollständig zerlegt, indem Zinkoxyd zurückbleibt und Schwefelsäureanhydrid, Schwefligsäureanhydrid und Sauerstoff entweichen. In Wasser ist das Salz sehr leicht löslich, wenig dagegen in Weingeist, nahezu unlöslich ist dasselbe in absolutem Alkohol.

Nach Poggiale lösen 100 Thle. Wasser bei:

10°	20°	30°	50°	100°
138,21	161,5	191,0	263,8	653,6 Thle. $ZnSO^4 + 7H^2O$.

Aus Lösungen, welche über 30° warm sind, scheidet sich das schwefelsaure Zink, ähnlich dem schwefelsauren Magnesium, mit nur 6 Molecülen Krystallwasser: $ZnSO^4 + 6H^2O$, in monoklinen Krystallen ab. Ein Salz von der Zusammensetzung $ZnSO^4 + H^2O$ scheidet sich in körnigen Krystallen aus der kochend gesättigten Zinksulfatlösung aus. Auch Salze mit 2, $3\frac{1}{2}$ und 5 Molecülen Krystallwasser sind bekannt.

Die Lösung des schwefelsauren Zinks besitzt saure Reaction. Mit den schwefelsauren Alkalien vereinigt sich das schwefelsaure Zink zu

Doppelsalzen, z. B. $ZnSO^4 + K^2SO^4 + 6H^2O$; $ZnSO^4 + Na^2SO^4 + 4H^2O$; $ZnSO^4 + (NH^4)^2SO^4 + 6H^2O$. Beim Kochen concentrirter Lösungen des Zinksulfats mit metallischem Zink oder mit Zinkoxyd entstehen basische Verbindungen.

Prüfung. Das reine schwefelsaure Zink bilde lockere, farblose Krystalle, welche sich in einer gleichen Gewichtsmenge Wassers vollständig klar lösen. Die wässerige Lösung (1 : 10) werde auf Zusatz von salpetersaurer Silberlösung und etwas freier Salpetersäure gar nicht, oder doch nur sehr wenig getrübt: Chlorzink.

Kohlensaures Ammonium erzeuge in der wässerigen Lösung einen weissen, in einem Ueberschusse des Fällungsmittels wieder vollständig löslichen Niederschlag: Magnesium-, Calcium-, Eisen-, Bleiverbindungen. Ein Zusatz von starkem Schwefelwasserstoffwasser veranlasse in dieser ammoniakalischen Lösung einen rein weissen, in Salzsäure vollständig löslichen Niederschlag. Ein Gehalt an Blei oder Eisen würde sich durch eine schmutzige Farbe des Niederschlages anzeigen.

Ein Blei- oder Cadmiumgehalt kann in dem zu prüfenden Zinksulfat auch dadurch erkannt werden, dass man die wässerige Lösung (1 : 10), nachdem sie zuvor mit Salzsäure sauer gemacht ist, mit Schwefelwasserstoff sättigt. Reine schwefelsaure Zinklösung erleidet hierbei keine Veränderung; bleihaltige eine Bräunung; Cadmium enthaltende eine gelbe Trübung.

Die Anwesenheit von Eisen thut sich kund durch eine schwärzliche Färbung, welche die wässerige Lösung (1 : 10) auf Zusatz einiger Tropfen Essigsäure und einiger Tropfen Gerbsäurelösung annimmt, sowie durch eine Rothfärbung resp. Blaufärbung, welche eintritt, wenn man die mit etwas Salpetersäure gekochte und wieder erkaltete Lösung (1 : 10) mit einigen Tropfen Schwefelcyankaliumlösung oder einem Ueberschusse von Ferrocyankaliumlösung versetzt.

Alkalien. Die Anwesenheit der schwefelsauren Alkalien ermittelt man, indem man 1 Thl. schwefelsaures Zink mit 3 Thln. kohlensauren Baryums verreibt und die Masse einige Zeit mit 10 Thln. Wassers kocht. Das Gemisch liefere alsdann ein Filtrat, welches beim Verdunsten keinen alkalisch reagirenden Rückstand: kohlensaures Alkali — hinterlässt:

$$xZnSO^4 + xBaCO^3 + xH^2O = xZnCO^3 + xZn(OH)^2$$

Schwefelsaures Zink + Kohlensaures Baryum + Wasser = Basisch kohlensaures Zink

$$+ xBaSO^4 + xCO^2$$

+ Schwefelsaures Baryum + Kohlensäureanhydrid

$$K^2SO^4 + BaCO^3 = K^2CO^3 + BaSO^4$$

Schwefelsaures Kalium + Kohlensaures Baryum = Kohlensaures Kalium + Schwefelsaures Baryum

Rohes schwefelsaures Zink, *Zincum sulfuricum crudum*, wird durch Rösten der Zinkblende: ZnS, Auslaugen der hierbei resultirenden Masse mit Wasser und Eindampfen der Lösung gewonnen. Dasselbe ist meist mit Salzen des Eisens, Kupfers, Cadmiums, Calciums, Magnesiums etc. verunreinigt und daher wenig geeignet zur Darstellung von reinem Zinkvitriol.

Salpetersaures Zink: $Zn(NO^3)^2 + 6 H^2O$, bildet zerfliessliche Krystalle, welche auch in Alkohol löslich sind. Es wird erhalten durch Lösen von Zinkoxyd in Salpetersäure.

Phosphorsaures Zink, *Zincum phosphoricum*: $Zn^3(PO^4)^2 + 4 H^2O$. Das phosphorsaure Zink wird als weisser, krystallinischer, in Wasser fast unlöslicher Niederschlag durch Zusatz von gewöhnlicher phosphorsaurer Natriumlösung zu einer Lösung von schwefelsaurem Zink erhalten:

$2 Na^2HPO^4$	+	$3 ZnSO^4$	=	$Zn^3(PO^4)^2$	+	$2 Na^2SO^4$	+	H^2SO^4
Zweibasisch phosphorsaures Natrium		Schwefelsaures Zink		Phosphorsaures Zink		Schwefelsaures Natrium		Schwefelsäure

Zu diesem Behufe werden 10 Thle. $ZnSO^4 + 7 H^2O$ in 200 Thln. heissen Wassers gelöst und unter Umrühren in eine heisse Lösung von 13 Thln. $Na^2HPO^4 + 12 H^2O$ in 130 Thln. Wassers gegossen. Der krystallinische Niederschlag wird nach dem Absetzen abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen, bis Chlorbaryumlösung im Filtrate kein schwefelsaures Salz mehr anzeigt und schliesslich bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

Kohlensaures Zink: $ZnCO^3$.

(Zn: 52,0, C: 9,6, O: 38,4) oder (ZnO: 64,80, CO^2: 35,20).

(Neutrales kohlensaures Zink.)

Das neutrale kohlensaure Zink kommt in der Natur fertig gebildet vor und bildet als solches das Hauptmaterial zur Gewinnung des metallischen Zinks. Als Zinkspath findet es sich krystallisirt in hexagonalen Krystallen vom spec. Gewicht 4,4, als Galmei in derben Massen. Künstlich wird das neutrale Salz durch Fällung einer Zinksalzlösung in der Kälte mit einer überschüssigen Lösung von saurem kohlensaurem Kalium erhalten. Neutrales kohlensaures Kalium und Natrium fällen basisches Salz.

Das als *Lapis calaminaris* früher gebrauchte Präparat bestand aus gemahlenem Galmei.

Basisch kohlensaures Zink: $2 ZnCO^3 + 3 Zn(OH)^2$.

(ZnO: 74,04, CO^2: 16,09, H^2O: 9,87.)

Syn.: *Zincum hydrico carbonicum, zincum carbonicum basicum.*

Versetzt man eine Lösung von kohlensaurem Natrium oder Kalium mit der Lösung eines Zinksalzes, so scheidet sich ein weisser, in Wasser und in einem Ueberschusse der Fällungsmittel nahezu unlöslicher Niederschlag von basisch kohlensaurem Zink oder vielleicht auch nur ein Gemenge aus neutralem kohlensaurem Zink und Zinkhydroxyd ab. Die Zusammensetzung dieses Niederschlags ist keine constante, sie schwankt

je nach der Temperatur und der Concentration der Lösungen. Meist entspricht dieselbe der Formel $2 ZnCO^3 + 3 Zn(OH)^2$. Ein basisch kohlensaures Zink von der Zusammensetzung $ZnCO^3 + 2 Zn(OH)^2 + H^2O$ kommt in der Natur als Zinkblüthe fertig gebildet vor.

Darstellung. In einer geräumigen, nur zur Hälfte gefüllten Porcellanschale oder in einem blanken Kessel bringt man eine Lösung von 1 Thl. gereinigten kohlensauren Natriums in 10 Thln. Wasser zum Kochen und giesst in dieselbe die aus einer gleichen Menge schwefelsauren Zinks in 10 Thln. Wassers bereitete Lösung unter Umrühren in einem dünnen Strahle derartig ein, dass die Flüssigkeit kaum aus dem Kochen kommt. Hat man in dieser Weise alle schwefelsaure Zinklösung eingetragen, so muss die Flüssigkeit noch schwach alkalisch reagiren, also etwas kohlensaures Natrium im Ueberschusse vorhanden sein. Bei Anwendung gleicher Mengen beider Salze wird dies stets der Fall sein, anderenfalls müsste noch etwas kohlensaure Natriumlösung zugesetzt und die Flüssigkeit damit noch einmal aufgekocht werden:

$$5 (ZnSO^4 + 7 H^2O) + 5 (Na^2CO^3 + 10 H^2O) = 2 ZnCO^3 + 3 Zn(OH)^2$$

Schwefelsaures Zink (1435,0) — Kohlensaures Natrium (1430) — Basisch kohlensaures Zink (547)

$$+ 5 Na^2SO^4 + 3 CO^2 + 82 H^2O$$

Schwefelsaures Natrium — Kohlensäureanhydrid — Wasser

Nach beendeter Fällung lässt man den Niederschlag absetzen, trennt die überstehende Flüssigkeit durch Decantation, rührt den Niederschlag von Neuem mit destillirtem Wasser an und kocht ihn noch einmal auf. Nach nochmaligem Decantiren sammelt man das basisch kohlensaure Zink auf einem Colatorium oder auf einem Spitzbeutel und wäscht es so lange mit destillirtem Wasser aus, bis im Filtrate durch Chlorbaryumlösung, selbst auch bei längerem Stehen der Mischung, kein schwefelsaures Salz mehr nachzuweisen ist. Der Niederschlag ist hierauf zu pressen und zu trocknen.

100 Thle. schwefelsaures Zink werden ungefähr 38 Thle. basisch kohlensaures Zink liefern:

$$1435 : 547 = 100 : x. \quad x = 38,11.$$

Eigenschaften. Das basisch kohlensaure Zink bildet ein weisses, amorphes Pulver, welches in Wasser nahezu unlöslich ist. Ammoniakflüssigkeit, kohlensaure Ammoniumlösung und verdünnte Säuren lösen dasselbe leicht auf. Auch von Kohlensäure enthaltendem Wasser wird das basisch kohlensaure Zink reichlich gelöst. Schon beim schwachen Glühen verliert das Präparat Wasser und Kohlensäureanhydrid und verwandelt sich in Folge dessen in Zinkoxyd.

Die Prüfung des basisch kohlensauren Zinks ist entsprechend der des Zinkoxyds zur Ausführung zu bringen.

Schwefelzink: ZnS. Das Schwefelzink findet sich in der Natur als Zinkblende in gelben bis braunen, regulären Krystallen, oder in derben, durch einen Gehalt an Schwefeleisen fast schwarz gefärbten Massen. Auf nassem Wege wird das Schwefelzink als ein rein weisser, in verdünnten Mineralsäuren

löslicher Niederschlag durch Fällung von essigsaurem Zink mit Schwefelwasserstoff oder durch Fällung anderer Zinksalze mit Schwefelammonium erhalten. Die von Mineralsäuren sich ableitenden Salze des Zinks werden von Schwefelwasserstoff nur unvollständig gefällt, da das Schwefelzink in den dabei abgespaltenen freien Säuren löslich ist.

Versetzt man eine Lösung von schwefelsaurem Zink mit einer äquivalenten Menge von Natriumsulfhydrat, so entsteht ein Niederschlag, welcher wahrscheinlich aus Zinksulfhydrat besteht; fügt man dagegen die doppelte Aequivalentmenge an Natriumsulfhydrat zu, so entsteht kein Niederschlag, sondern es wird nur eine klare oder schwach opalisirende Lösung gebildet, aus der durch Säuren sowohl, als auch durch Aetznatron ein Niederschlag von Schwefelzink oder wahrscheinlicher Zinksulfhydrat abgeschieden wird.

Das künstlich dargestellte Schwefelzink dient als Malerfarbe.

Cadmium, Cd.

Atomgewicht 112, Moleculargewicht 112, zweiwerthig.

Geschichtliches. Das Cadmium wurde im Jahre 1818 gleichzeitig von Stromeyer in Göttingen und von Hermann in Schönebeck im Zinkoxyde entdeckt.

Vorkommen. Das Cadmium findet sich in der Natur als Schwefelcadmium: CdS, in einem sehr seltenen Minerale, dem Greenockit. In grösserer Verbreitung kommt es als ein steter Begleiter des Zinks in den Zinkerzen vor und zwar sowohl im Galmei, als auch in der Zinkblende. Am reichsten daran ist der schlesische Galmei, welcher bis zu 5 Proc. Cadmium enthält.

Darstellung. Als Material zur Gewinnung des Cadmiums dienen die ersten Producte, welche bei der Zinkdestillation gewonnen werden. Vermöge seines niedrigeren Siedepunktes (Cadmium: 860^0, Zink: über 1000^0) verflüchtigt sich das Cadmium hierbei zuerst und oxydirt sich grösstentheils in den lufthaltigen Vorlagen zu braunem Cadmiumoxyd. Durch wiederholte Destillation dieses cadmiumreichen Productes mit Kohle bei möglichst niedriger Temperatur lässt sich das Cadmium von dem Zink fast vollständig trennen. Reiner erhält man dasselbe auf nassem Wege. Das cadmiumhaltige Zink wird zu diesem Behufe in verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure gelöst, die saure Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällt, das ausgeschiedene gelbe Schwefelcadmium abfiltrirt, ausgewaschen und von Neuem wieder in Säuren gelöst. Aus letzterer Lösung scheidet man alsdann das Cadmium durch kohlensaures Ammonium in Gestalt von kohlensaurem Cadmium ab (Zink und Kupfer bleiben dabei gelöst), wäscht den Niederschlag aus, trocknet denselben, verwandelt ihn durch Glühen in Cadmiumoxyd, welches schliesslich mit Kohle destillirt und so in metallisches Cadmium übergeführt wird.

Eigenschaften. Das Cadmium ist ein zinnweisses, glänzendes, sehr geschmeidiges Metall vom spec. Gewicht 8,6 bis 8,7 und dem Schmelzpunkte 315^0. Es siedet bei 860^0. Das specifische Gewicht des Cadmiumdampfes beträgt 56 ($H = 1$), demnach ist sein Moleculargewicht $= 2 \times 56 = 112$, d. h. gleich dem Atomgewichte desselben. Das Molecül

des Cadmiums enthält daher nur ein Atom (vergleiche S. 68). An der Luft wird das Metall nur sehr langsam oxydirt und verliert es in Folge dessen nur sehr langsam seinen Glanz. Erhitzt man das Cadmium bei Luftzutritt, so entzündet es sich und verbrennt mit braunem Rauche zu Cadmiumoxyd. In verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure löst sich das Cadmium unter Entwickelung von Wasserstoff auf, leichter wird es noch von Salpetersäure gelöst. Aus seinen Salzlösungen wird das Cadmium durch Zink metallisch in glänzenden Schuppen abgeschieden. In seinen Verbindungen tritt es zweiwerthig auf. Die Salze des Cadmiums sind farblos, wenn die betreffende Säure ungefärbt ist, obschon das Cadmiumoxyd eine braune Farbe besitzt. Dieselben sind theils in Wasser löslich, theils lösen sie sich erst auf Zusatz von Säuren. Die in Wasser löslichen Cadmiumsalze zeigen ähnlich den Zinksalzen eine saure Reaction.

Erkennung. Das Cadmium und die Cadmiumsalze werden zunächst auf trockenem Wege erkannt durch den braunrothen Beschlag, welchen sie, mit Soda gemengt, beim Glühen in der reducirenden Löthrohrflamme auf der Kohle absetzen.

Die Lösungen der Cadmiumsalze charakterisiren sich durch folgende Reactionen: Schwefelwasserstoff fällt sowohl in neutraler, wie auch in stark saurer Lösung gelbes, in Schwefelammonium und in ätzenden Alkalien unlösliches Schwefelcadmium: CdS, — Unterschied vom Schwefelarsen und Schwefelzinn. In concentrirter Salzsäure und in verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) ist das Schwefelcadmium beim Kochen löslich. Kalium- und Natriumhydroxyd fällen weisses Cadmiumhydroxyd: $Cd(OH)^2$, welches unlöslich in einem Ueberschusse des Fällungsmittels ist. Ammoniak fällt ebenfalls Cadmiumhydroxyd, dasselbe löst sich jedoch in einem Ueberschusse davon wieder auf. Kohlensaures Kalium, kohlensaures Natrium und kohlensaures Ammonium fällen weisses basisch kohlensaures Cadmium, welches im Ueberschusse der Fällungsmittel nicht löslich ist. Oxalsaure- und phosphorsaure Alkalien bewirken weisse, in Salzsäure und in Ammoniak lösliche Niederschläge.

Die quantitative Bestimmung des Cadmiums geschieht in Gestalt von Schwefelcadmium: CdS, welches auf einem gewogenen Filter zu sammeln und zu wägen ist, oder in Gestalt von Cadmiumoxyd, CdO, indem man basisch kohlensaures Cadmium, welches durch Fällung mit kohlensaurem Kalium abzuscheiden ist, vorsichtig glüht.

Das metallische Cadmium findet in der Zahntechnik eine beschränkte Anwendung zum Plombiren der Zähne.

Verbindungen des Cadmiums.

Chlorcadmium: $CdCl^2 + 2H^2O$; Bromcadmium: $CdBr^2 + 4H^2O$; Jodcadmium: CdJ^2, sind farblose, in Wasser leicht lösliche, nicht zerfliessliche Salze. Das Chlorcadmium wird entsprechend dem Chlorzink bereitet; das Brom- und Jodcadmium lassen sich durch directes Zusammenbringen von Cadmiummetall und Brom resp. Jod unter Wasser darstellen. Die Haloidverbin-

dungen des Cadmiums bilden mit den entsprechenden Haloidverbindungen der Alkalimetalle Doppelsalze. Das Jodcadmium-Jodkalium: $CdJ^2 + 2KJ + 2H^2O$, findet eine Anwendung als Alkaloidreagenz: 10 Thle. CdJ^2, 20 Thle. KJ, 70 Thle. Wasser.

Cadmiumoxyd: CdO, bildet ein braunes amorphes Pulver. Dasselbe entsteht beim Glühen des kohlensauren und salpetersauren Salzes.

Cadmiumhydroxyd: $Cd(OH)^2$, welches durch Fällung einer Cadmiumsalzlösung mit Kalium- oder Natriumhydroxyd erhalten wird, bildet ein weisses, amorphes Pulver.

Schwefelsaures Cadmium: $3CdSO^4 + 8H^2O$.

(Cd: 43,75, S: 12,50, O: 25,0, H^2O: 18,75)
oder (CdO: 50,0, SO^3: 31,25, H^2O: 18,75).

Syn.: *Cadmium sulfuricum*, schwefelsaures Cadmiumoxyd, Cadmiumsulfat.

Darstellung. 10 Thle. zerkleinertes, metallisches Cadmium werden in einer Porcellanschale mit einem Gemische aus 9 Thln. reiner Schwefelsäure und 40 Thln. destillirten Wassers bis zur Lösung erwärmt, dieselbe dann filtrirt und zur Krystallisation eingedampft:

Cd	+	H^2SO^4	=	$CdSO^4$	+	2H
Cadmium		Schwefelsäure		Schwefelsaures Cadmium		Wasserstoff
(112)		(98)				

Da die Lösung des Cadmiums jedoch hierbei ziemlich langsam von Statten geht, so empfiehlt es sich, obigem Gemische noch 15 Thle. officineller Salpetersäure (von 30 Proc. HNO^3) zuzusetzen, die Lösung alsdann im Wasserbade zur Trockne zu verdampfen und den Rückstand in 2 Thln. heissen Wassers zu lösen.

10 Thle. Cadmium liefern theoretisch 22,85 Thle. krystallisirtes schwefelsaures Salz:

$$3Cd : (3CdSO^4 + 8H^2O) = 10 : x;\ x = 22,85.$$
$$(336) \qquad (768)$$

Eigenschaften. Das schwefelsaure Cadmium krystallisirt in grossen, farblosen, in Wasser mit saurer Reaction löslichen Krystallen, welche je nach den Bedingungen, unter denen sie sich abscheiden, einen verschiedenen Krystallwassergehalt: 4 Molecüle, 3 Molecüle, $2^2/_3$ Molecüle, 1 Molecül — besitzen. Die luftbeständigen, monoklinen Krystalle, die durch freiwilliges Verdunsten der gesättigten wässerigen Lösung entstehen, entsprechen in ihrer Zusammensetzung der Formel: $3CdSO^4 + 8H^2O$. Beim Eindampfen der schwefelsauren Cadmiumlösung mit überschüssiger Säure entsteht ein Salz von der Zusammensetzung $CdSO^4 + H^2O$.

Prüfung. Die mit Salpetersäure sauer gemachte wässerige Lösung des zu prüfenden Cadmiumsulfats liefere bei der Sättigung mit Schwefelwasserstoff einen gelben Niederschlag: CdS, welcher nach dem Auswaschen mit Wasser bei der Digestion an Ammoniakflüssigkeit Nichts abgebe. Ein Gehalt an Arsen würde sich durch eine gelbe Trübung anzeigen, welche diese ammoniakalische Lösung auf Zusatz von überschüssiger Salzsäure erleidet: Schwefelarsen.

Die durch Schwefelwasserstoff von Cadmium befreite Lösung gebe weder auf Zusatz von Ammoniak eine Fällung: Zinkverbindungen, noch hinterlasse eine Probe derselben beim Eindampfen einen Rückstand: fremde Salze überhaupt.

Das kohlensaure und phosphorsaure Cadmium haben grosse Aehnlichkeit mit den entsprechenden Salzen des Zinks.

Schwefelcadmium: CdS, findet sich in der Natur als Greenockit. Künstlich wird es durch Fällung eines Cadmiumsalzes mit Schwefelwasserstoff oder mit Schwefelammonium als ein schön gelber Niederschlag erhalten, welcher als Malerfarbe Verwendung findet.

Nickel und Kobalt.

Diese beiden, in ihrem chemischen Verhalten einander sehr ähnlichen Elemente treten in den meisten und charakterisirtesten ihrer Verbindungen zweiwerthig auf, und schliessen sich eng an die Elemente der Magnesiumgruppe an. Indessen sind auch von beiden Elementen Verbindungen bekannt, in denen dieselben ähnlich den Elementen der Eisengruppe vier-, resp. dreiwerthig (s. dort) auftreten. Sie stehen so gewissermaassen in der Mitte zwischen den Elementen der Magnesiumgruppe und denen der Eisengruppe.

1. Nickel, Ni.

Atomgewicht 59.

Geschichtliches. Das Nickel ist im Jahre 1751 von Cronstedt in dem Kupfernickel: $NiAs$, entdeckt und von Bergmann 1755 zunächst näher untersucht worden.

Vorkommen. Das Nickel findet sich im gediegenen Zustande in kleiner Menge in den Meteorsteinen, hauptsächlich kommt es jedoch in Verbindung mit Arsen und Schwefel in der Natur vor. So z. B. im Kupfernickel oder Arsennickel: $NiAs$; im Weissnickelerz: $NiAs^2$; im Haarkies: NiS; im Nickelglanz: $NiS^2 + NiAs^2$; im Nickelocker: $Ni^3(AsO^4)^2$ — arsensaures Nickel — etc. Meist ist das Nickel in seinen Verbindungen begleitet von den entsprechenden Verbindungen des Kobalts.

Darstellung. Die nickelhaltigen Erze (hauptsächlich Kupfernickel) werden behufs Gewinnung von metallischem Nickel zunächst wiederholt geröstet, um Arsen und Schwefel möglichst in Gestalt von Schwefligsäure- und Arsenigsäureanhydrid zu entfernen, und alsdann mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure extrahirt. Aus den auf diese Weise erhaltenen Lösungen entfernt man alsdann das noch vorhandene Arsen und das Eisen, nachdem letzteres durch Kochen mit Salpetersäure oder durch Zusatz von Chlorkalk in Eisenoxyd verwandelt worden ist, indem man vorsichtig Aetzkalk, kohlensaures Calcium oder kohlensaures Natrium in kleinen Mengen zusetzt. Die geklärte und eventuell wieder sauer gemachte Flüssigkeit wird hierauf durch Schwefelwasserstoff von

Kupfer, Wismuth etc. befreit, und nach der Trennung des entstandenen Niederschlages durch Filtration, und Entfernung des Schwefelwasserstoffs durch Erwärmen, schliesslich das Kobalt durch partielle Fällung der Mischung mit Chlorkalklösung abgeschieden. Auf diese Weise wird zunächst alles Kobalt als Kobaltsesquioxyd abgeschieden, während das Nickel, wenn der Zusatz der Chlorkalklösung vorsichtig ausgeführt wurde, bei dieser fractionirten Fällung in Lösung bleibt und aus dem Filtrate durch Kalkmilch oder Sodalösung als Hydroxyd, resp. kohlensaures Salz abgeschieden werden kann. Aus den so gewonnenen Sauerstoffverbindungen werden die Metalle durch Glühen mit Kohle oder mit organischen Substanzen erhalten.

Nach der Entfernung des Eisens und der anderweitig vorhandenen fremden Metalle kann man auch das Kobalt und das Nickel zusammen durch überschüssiges kohlensaures Natrium als kohlensaure Salze abscheiden, dieselben abfiltriren, auswaschen und durch Digestion mit Oxalsäure in unlösliche oxalsaure Salze überführen — das noch etwa vorhandene Eisen geht dabei in Lösung. Löst man hierauf den aus oxalsaurem Kobalt und oxalsaurem Nickel bestehenden Niederschlag in Ammoniak auf, und lässt die Lösung an der Luft stehen, so dass das Ammoniak sich langsam verflüchtigen kann, so scheidet sich alles Nickel mit nur sehr wenig Kobalt als oxalsaures Nickelammonium als blass-grüner Niederschlag ab, während die entsprechende Kobaltverbindung, frei von Nickel, mit purpurrother Farbe in Lösung bleibt. Letztere Lösung wird behufs Abscheidung des Kobalts zur Trockne verdampft und der Rückstand geglüht, wobei metallisches Kobalt zurückbleibt.

Eigenschaften. Das Nickel ist ein stark glänzendes, weisses Metall mit einem Stich ins Gelbliche. Das Metall ist sehr hart, dabei aber auch gleichzeitig sehr dehnbar. Versucht man das Nickel in reinem Zustande zu schmelzen und in Formen zu giessen, so erhält man mehr oder minder poröse und krystallinische Gussstücke, die eine Bearbeitung mit dem Hammer oder ein Auswalzen nicht gestatten. Fügt man jedoch dem geschmolzenen Metalle $\frac{1}{8}$ Proc. metallisches Magnesium zu, so wird die Structur der erzielten Gussstücke derartig verändert, dass sie sich in der Hitze mit Leichtigkeit hämmern und walzen lassen. Das Kobalt zeigt hierbei ein gleiches Verhalten.

Die auf vorstehend beschriebene Weise hergestellten Nickelgussstücke lassen sich nicht nur in die dünnsten Bleche auswalzen und in die feinsten Drahtsorten ausziehen, sondern sich auch in der Weistglühhitze mit Stahl und Eisen zusammenschweissen.

Das Nickel hat ein specifisches Gewicht von nahezu 9,0. Es ist magnetisch. Beim Liegen an der Luft verändert sich das Nickel nur sehr wenig. Erhitzt, überzieht es sich mit einer dünnen Oxydschicht. Das Metall ist sehr schwer schmelzbar. In Salzsäure und in verdünnter Schwefelsäure löst sich das Nickel unter Entwickelung von Wasserstoff auf, leichter noch wird es von Salpetersäure gelöst. Die Salze des Nickels zeigen meist eine grüne Färbung.

Erkennung. Die Nickelsalze liefern mit Soda gemischt und auf der Kohle geglüht leicht ein magnetisches, ductiles Metallpulver. Der Phosphorsalzperle ertheilen dieselben sowohl in der oxydirenden, als auch in der reducirenden Flamme eine röthliche, beim Erkalten blasser, oft ganz verschwindende Färbung. In der Boraxperle verhalten sich die Nickelsalze in der oxydirenden Flamme wie in der Phosphorsalzperle, in der reducirenden Flamme dagegen trübt sich die Perle und wird grau in Folge der Ausscheidung von reducirtem Nickel.

Neutrale Nickelsalzlösung werde durch Schwefelwasserstoff nur unvollkommen, bei Gegenwart freier Mineralsäuren dagegen gar nicht gefällt. Essig-

saures Nickel oder auch die übrigen Nickelsalze werden bei Gegenwart von essigsaurem Natrium durch Schwefelwasserstoff vollständig als schwarzes Schwefelnickel: NiS, gefällt, namentlich wenn man die Flüssigkeit etwas erwärmt, und wenn in derselben nicht zu viel freie Essigsäure enthalten ist.

Schwefelammonium fällt schwarzes Schwefelnickel: NiS, welches in überschüssigem, gelbem Schwefelammonium sich in kleiner Menge mit brauner Farbe löst, in verdünnter Salzsäure dagegen fast unlöslich ist. Diese braune Lösung des Schwefelnickels in Schwefelammonium zersetzt sich beim Kochen, besonders nach Zusatz von etwas Essigsäure, indem sich das gelöste Schwefelnickel wieder als solches abscheidet.

Kalium- und Natriumhydroxyd fällen aus den Lösungen der Nickelsalze apfelgrünes Nickelhydroxydul: $Ni(OH)^2$, welches unlöslich in einem Ueberschusse des Fällungsmittels, löslich dagegen in Salmiaklösung ist. Ammoniakflüssigkeit bewirkt in sauren oder Ammoniaksalze enthaltenden Lösungen keinen Niederschlag, in neutralen, von Ammoniaksalzen freien Lösungen nur eine unvollkommene, in einem Ueberschusse von Ammoniak mit blauer Farbe wieder lösliche Fällung von apfelgrünem Nickelhydroxydul: $Ni(OH)^2$. Salpetrigsaures Kalium erzeugt nur in sehr concentrirten Nickelsalzlösungen einen braunrothen, auf Zusatz von Wasser sich wieder lösenden Niederschlag von salpetrigsaurem Nickeloxydulkalium: $Ni(NO^2)^2 + 4KNO^2$. Bei Gegenwart von Salzen der alkalischen Erdmetalle entstehen jedoch auch in verdünnterer Lösung durch salpetrigsaures Kalium gelbe krystallinische Niederschläge (s. Kobalt).

Cyankalium erzeugt in Nickelsalzlösungen einen gelblich-grünen Niederschlag von Nickelcyanür: $Ni(CN)^2$, welcher in einem Ueberschusse von Cyankalium sich als Cyannickelkalium: $Ni(CN)^2 + 2KCN$, wieder auflöst. Verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure scheiden aus dieser Lösung wieder Nickelcyanür ab (s. Kobalt).

Anwendung. Das Nickel kommt im Handel meist in kleinen weissen Würfeln — Würfelnickel — vor, welches jedoch nie rein ist, sondern stets noch andere Metalle, wie Kupfer, Kobalt, Eisen etc. in kleiner Menge enthält.

Das Nickel findet hauptsächlich Anwendung zu Legirungen, von denen das Neusilber, Packfong oder Argentan die am längsten bekannte ist. Dasselbe ist eine Legirung von 8 Thln. Kupfer, $3\frac{1}{2}$ Thln. Zink und wechselnden Mengen (2, 3, 4 Thln.) Nickel. Als Chinasilber, Perusilber, Alfénide, Christofle, Alpaccasilber, bezeichnet man Neusilberwaaren, welche galvanisch versilbert sind. Die deutschen und belgischen Scheidemünzen bestehen aus einer Legirung von 75 Thln. Kupfer und 25 Thln. Nickel. Die schweizer Scheidemünzen enthalten ausserdem noch Zink und Silber.

Eine fernere Anwendung findet das Nickel zum Ueberziehen leicht oxydirbarer Metalle, wie z. B. von Eisen, Stahl etc. — Vernickeln. Es geschieht dies entweder auf galvanischem Wege, indem man das Nickel am geeignetsten aus einer Lösung von schwefelsaurem Nickelammonium niederschlägt oder durch directes Zusammenschweissen (vgl. oben).

Verbindungen des Nickels.

Das Nickelchlorür: $NiCl^2 + 6H^2O$, bildet kleine grüne, leicht lösliche, monokline Krystalle.

Von Sauerstoffverbindungen des Nickels sind zwei bekannt, das Nickeloxydul: NiO, und das Nickeloxyd oder Nickelsesquioxyd: Ni^2O^3. Von denselben leitet sich je eine Hydroxylverbindung ab, nämlich das Nickelhydroxydul: $Ni(OH)^2$ und das Nickelhydroxyd: $Ni^2(OH)^6$.

Das schwefelsaure Nickel: $NiSO^4 + 7H^2O$ (Nickelvitriol), bildet schön smaragdgrüne, rhombische Krystalle, welche isomorph mit dem schwefelsauren Zink und dem schwefelsauren Magnesium sind. Aus Lösungen, welche über 30° warm sind oder welche freie Schwefelsäure enthalten, krystallisirt das schwefelsaure Nickel mit 6 Mol. Krystallwasser.

Mit den schwefelsauren Alkalien bildet das schwefelsaure Nickel Doppelsalze, die den Magnesium- und Zinkdoppelsalzen entsprechen.

Salpetersaures Nickel: $Ni(NO^3)^2 + 6H^2O$, bildet zerfliessliche, grüne, säulenförmige Krystalle.

2. Kobalt, Co.

Atomgewicht 59.

Geschichtliches. Schon in sehr früher Zeit wurden kobalthaltige Erze und Producte zum Blaufärben des Glases verwendet, ohne dass man jedoch eine Kenntniss von der Ursache dieser Färbung hatte. Als solche wurde erst im Jahre 1735 das Kobalt vom Bergrath Brandt in Stockholm erkannt.

Vorkommen. Das Kobalt findet sich fast nur in Gemeinschaft mit dem Nickel in der Natur. In geringer Menge kommt es gediegen im Meteoreisen vor. Hauptsächlich findet es sich, ähnlich wie das Nickel, in Verbindung mit Arsen, Schwefel und anderen Elementen, so z. B. im Speisskobalt: $CoAs^2$; im Glanzkobalt: $CoAs^2 + CoS^2$; in der Kobaltblüthe: $Co^3(AsO^4)^2$; im Kobaltvitriol: $CoSO^4$ etc.

Die Darstellung des metallischen Kobalts geschieht aus dem Speisskobalt oder anderen Kobaltmineralen in der unter Nickel besprochenen Weise.

Eigenschaften. Das Kobalt ist ein weisses, glänzendes, einen schwach röthlichen Schein besitzendes Metall, welches das Nickel sowohl an Weisse, als auch im Glanze übertrifft. Dasselbe ist sehr dehnbar und ebenso wie das Nickel magnetisch. Es hat ein specifisches Gewicht von 8,5. Beim starken Erhitzen schmilzt das Kobalt. In compactem Zustande verändert sich das Kobalt an der Luft und im Wasser nur sehr wenig. An der Luft erhitzt, überzieht es sich mit einer Oxydschicht. Gegen Säuren verhält es sich entsprechend dem Nickel.

Erkennung. Die Kobaltverbindungen werden leicht erkannt durch die intensiv blaue Färbung, welche sie der Phosphorsalz- und Boraxperle sowohl in der oxydirenden, wie auch in der reducirenden Flamme ertheilen. Auf der Kohle mit kohlensaurem Natrium geglüht, hinterlassen die Kobaltverbindungen dunkle, ungeschmolzene, metallische Massen. Gegen Schwefelwasserstoff und gegen Schwefelammonium verhalten sich die Kobaltsalze wie die Verbindungen des Nickels. Das Schwefelkobalt ist jedoch in Schwefelammonium unlöslich.

Kalium- und Natriumhydroxyd fällen die Lösungen der Kobaltoxydulsalze als blaue, basische Kobaltoxydulsalze, welche beim Kochen sich in rosenrothes Kobalthydroxydul: $Co(OH)^2$, verwandeln. Beim längeren Stehen

an der Luft gehen diese Niederschläge in olivengrünes Hydroxydoxydul über. Ammoniakflüssigkeit bewirkt in sauren oder Ammoniaksalz enthaltenden Lösungen nur eine rothe, bald braun werdende Färbung.

Versetzt man die Lösung eines neutralen Kobaltoxydulsalzes mit salpetrigsaurem Kalium im Ueberschusse, und dann mit Essigsäure, so entsteht bei genügender Concentration sofort, in verdünnten Lösungen nach längerem Stehen, ein gelber, körnig-krystallinischer Niederschlag von salpetrigsaurem Kobaltoxydkalium: $Co^2(NO^2)^6 + 6 KNO^2$. Freie Mineralsäuren verhindern die Abscheidung dieses Niederschlages, sie sind daher vor dem Zusatze der Essigsäure durch Neutralisation mit Natronlauge zu entfernen, oder durch Zusatz von essigsaurem Natrium zu binden. In der Phosphorsalzperle verursacht eine Probe dieses Niederschlages eine intensive Blaufärbung.

Cyankalium fällt aus Kobaltoxydulsalzlösungen hellbraunes Kobaltcyanür: $Co(CN)^2$, welches in einem Ueberschusse von Cyankalium sich als Kaliumkobaltcyanür: $Co(CN)^2 + 2 KCN$, wieder löst. Verdünnte Salzsäure scheidet aus derartiger Lösung wieder Kobaltcyanür ab. Enthält die Lösung des Kobaltsalzes vor dem Zusatze des Cyankaliums freie Säure, so dass also etwas Blausäure frei wird, und man kocht dann die überschüssiges Cyankalium enthaltende Lösung so lange, bis kein Geruch nach Blausäure mehr wahrzunehmen ist, so scheidet sich auf Zusatz von verdünnter Salzsäure kein Niederschlag mehr ab, sondern alles Kobalt bleibt als Kaliumkobaltcyanid: $Co^2(CN)^6 + 6 KCN$, gelöst.

Verbindungen des Kobalts.

Das Kobaltchlorür: $CoCl^2$, bildet wasserfreie, kleine, blaue Blättchen, welche sich jedoch an der Luft, in Folge der Aufnahme von Wasser, bald roth färben. Aus Wasser krystallisirt das Kobaltchlorür in schön rothen Krystallen, welche 6 Mol. Krystallwasser enthalten: $CoCl^2 + 6 H^2O$. Die wässerige Lösung des Kobaltchlorürs wird beim Erhitzen und Eindampfen, sowie auf Zusatz von starker Salzsäure, tiefblau gefärbt, wahrscheinlich in Folge der Bildung eines wasserärmeren Salzes. Beim Erkalten oder beim Verdünnen derselben mit Wasser färbt sich die blaue Kobaltchlorürlösung wieder roth — sympathetische Tinte.

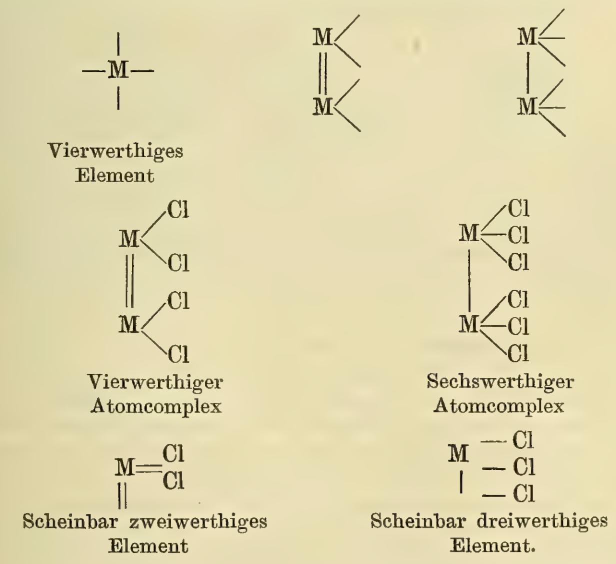
Die Sauerstoff- und Hydroxylverbindungen des Kobalts entsprechen denen des Nickels. Auch das salpetersaure und das schwefelsaure Salz, welche eine rothe Farbe besitzen, gleichen in der Zusammensetzung dem entsprechenden Salze des Nickels.

Anwendung. Die Hauptverwendung, welche das Kobalt findet, besteht in der Herstellung des unter dem Namen Smalte bekannten blauen Farbstoffes. Derselbe besteht aus Kaliumkobaltsilicat, welches in den Blaufarbenwerken durch Zusammenschmelzen von unvollständig gerösteten Kobalterzen — Zaffer genannt — mit Quarz und rohem kohlensaurem Kalium erhalten wird. Bei dieser Operation wird das Kobalt fast vollständig von dem gebildeten kieselsauren Kalium aufgenommen, indem es damit eine tiefblaue, leicht schmelzbare Glasmasse bildet, während die dasselbe begleitenden Metalle, wie Nickel, Arsen, Wismuth etc. sich als Regulus — Kobaltspeisse — am Boden des Tiegels ansammeln. Das auf diese Weise erzielte, blaue Kobaltglas, welches etwa 7 Proc. Kobalt enthält, wird alsdann fein gepulvert und in diesem Zustande als Farbstoff in den Handel gebracht. Das Kobaltultramarin oder das Thenard'sche Blau ist eine Kobaltaluminiumverbindung, welche durch

Erhitzen von Thonerdehydrat und phosphorsaurem Kobaltoxydul entsteht. Rinmann's Grün oder Kobaltgrün oder grüner Zinnober ist eine Verbindung von Zinkoxyd mit Kobaltoxydul, die beim Erhitzen von Zinkoxyd mit Kobaltsalzen gebildet wird. Zu den Kobaltfarben gehören ferner: Coeruleum oder Coelin (zinnsaures Kobaltoxydul), Kobaltviolett (phosphorsaures Kobaltoxydul) und Kobaltgelb (salpetrigsaures Kobaltoxydul-Kalium).

Gruppe des Eisens.

Die Gruppe des Eisens umfasst vier Elemente: das Eisen: Fe, das Mangan: Mn, das Chrom: Cr und das Aluminium: Al. Diese Elemente sind vierwerthig, sie treten aber in ihren Verbindungen scheinbar bald zwei-, bald dreiwerthig auf, indem in denselben je zwei Atome der betreffenden Elemente bald durch zwei Affinitäten, bald nur durch eine Affinität zusammengehalten werden, und in Folge dessen ein vier- resp. sechswerthiger Atomcomplex entsteht, welcher halbirt einem scheinbar zwei- oder dreiwerthigen Elemente entspricht (M = Fe, Mn, Cr, Al):



Vierwerthiges Element

Vierwerthiger Atomcomplex

Sechswerthiger Atomcomplex

Scheinbar zweiwerthiges Element

Scheinbar dreiwerthiges Element.

Das Aluminium tritt in allen seinen Verbindungen nur dreiwerthig auf.

Eisen, Fe.

Atomgewicht 56, vierwerthig.

Geschichtliches. Obschon das metallische Eisen bereits den Völkern des Alterthums bekannt war, so war es doch im Vergleiche mit dem Kupfer und dessen Legirungen nur sehr wenig im Gebrauche. Die

Verarbeitung von Eisenerzen auf metallisches Eisen und die ausgedehntere Anwendung desselben datirt jedenfalls erst aus einer späteren Zeit.

Vorkommen. Das Eisen findet sich in der Natur in sehr grosser Verbreitung; selten kommt es jedoch gediegen vor, ausserordentlich häufig und in grossen Mengen dagegen im gebundenen Zustande. Gediegen ist das Eisen bisher nur in den Meteorsteinen, begleitet von Nickel, Kobalt, Mangan etc., vorgefunden worden. In Verbindung mit Sauerstoff findet sich das Eisen als Rotheisenstein: Fe^2O^3 (Eisenoxyd), welches krystallisirt den Namen Eisenglanz führt; als Brauneisenstein: $Fe^2O^3 + Fe^2(OH)^6$ (Eisenoxyd und Eisenhydroxyd) und als Magneteisenstein: Fe^3O^4 (Eisenoxyduloxyd). In Gestalt von Salzen kommt das Eisen hauptsächlich vor in dem Spatheisenstein: $FeCO^3$ (kohlensaures Eisenoxydul); in den Eisensilicaten, welche sich in grösserer oder geringerer Menge in den meisten Gesteinen und in der Ackererde finden; in dem Rasen- oder Wieseneisenstein, welcher neben Eisenhydroxyd phosphorsaures Eisenoxyd enthält, sowie noch in einigen anderen selteneren Verbindungen. In grösserer Menge findet sich ferner das Eisen in der Natur in Verbindung mit Schwefel, so z. B. als Schwefel- oder Eisenkies: FeS^2 und als Magnetkies: Fe^7S^8. In Verbindung mit Arsen und mit anderen Metallen bildet das Eisen den Arsenikalkies: $FeAs^2$; den Arsenkies: $FeAs^2 + FeS^2$; den Kupferkies: $Fe^2S^3 + Cu^2S$; das Buntkupfererz: $Fe^2S^3 + 3Cu^2S$; die Fahlerze etc.

Auch in der organischen Natur hat das Eisen eine grosse Verbreitung, indem dasselbe einen constanten und wichtigen Bestandtheil des pflanzlichen und thierischen Organismus ausmacht — Chlorophyll, Blutkörperchen.

Darstellung. Die Gewinnung des Eisens geschieht fast ausschliesslich aus oxydischen Erzen durch Sauerstoffentziehung, Reduction, mittelst Kohle bei hoher Temperatur. Die Operation selbst wird hüttenmännisch in den sogenannten Hohöfen (Fig. 117) ausgeführt. Die Hohöfen besitzen eine Höhe von 10 bis 15 m und sind aus feuerfestem Stein aufgeführt. Der Ofen selbst umschliesst einen Hohlraum von der Form eines doppelten Kegels — Schacht —, dessen weiteste Stelle einen Durchmesser von 4 bis 6 m hat. An seinem unteren Ende ist der Ofen geschlossen. Die zur Unterhaltung der Verbrennung erforderliche Luft wird mittelst eines Gebläses *F* (Fig. 117) in den Ofen eingeführt. Bei dem Hohofenbetriebe stellt man zunächst Gusseisen (Eisen, welches Kohlenstoff und Silicium enthält) dar, dem man dann behufs Ueberführung in Schmiedeeisen oder in Stahl auf geeignete Weise Kohlenstoff und Silicium entzieht. Zu diesem Behufe werden die Eisenerze zunächst geröstet, um dieselben einestheils aufzulockern, anderentheils um sie von Kohlensäure, Wasser, Schwefel etc. zu befreien. Die Beschickung des Ofens mit den gerösteten Erzen geschieht durch die obere Oeffnung desselben, die Gicht *A*, und zwar in der Weise, dass man abwechselnd Schichten von Kohle (Holzkohle, Steinkohle oder Coaks), Eisenerz und Zuschlag einträgt. Die Natur des sogenannten Zuschlags ist je nach der Natur der zur Verarbeitung kommenden Erze eine verschiedene. Meist besteht derselbe aus Kalk, Flussspath, Quarz,

Sand etc. Der Zusatz von sogenanntem Zuschlag bezweckt, mit dem Gestein, welches den Erzen beigemengt ist (Gangart), eine leicht schmelzbare Masse — Schlacke — zu bilden, die einestheils die vorhandenen fremden Körper auf-

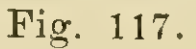


Fig. 117.

nimmt, anderentheils das geschmolzene Eisen vor Oxydation schützt. Nachdem der Ofen angezündet worden ist, werden in dem Maasse, wie die brennende Masse niedersinkt, durch die obere Oeffnung neue Schichten von Kohle, Erz und Zuschlag eingetragen. Das schliesslich bei dem Hohofenprocesse resultirende Gusseisen sammelt sich in dem untersten Theile des Hohofens — dem Heerde: *G* — an, und wird von hier aus von Zeit zu Zeit abgelassen.

Der Process, welcher sich bei dem Hohofenbetriebe vollzieht, ist folgender: Das in dem unteren, als dem heissesten Theile des Ofens durch Verbrennung der Kohle erzeugte Kohlensäureanhydrid, wird durch die glühenden Kohlen, über die es seinen Weg nehmen muss, zu Kohlenoxyd reducirt. Das auf diese Weise erzeugte Kohlenoxyd wirkt auf das erhitzte Eisenerz reducirend ein, und zwar derartig, dass unterhalb *D* — der Rast — zunächst schwammiges, reines, d. h. kohlenstofffreies metallisches Eisen gebildet wird. Da jedoch die Temperatur dieses Theiles des Hohofens nicht heiss genug ist, um das zunächst erzeugte reine, schwammige Eisen zum Schmelzen zu bringen, so sinkt dies allmälig mit dem Zuschlage in den untersten, heissesten Theil des Ofens, das Gestell: *E*, herab. Hier wird das Eisenmetall durch Aufnahme von Kohlenstoff in leichter schmelzbares Gusseisen verwandelt, während gleichzeitig aus dem Zu-

schlage und aus der die Erze begleitenden Gangart die Schlacke — ein leicht schmelzbares Calciumaluminiumsilicat — entsteht, welche das geschmolzene Eisen bedeckt und so dasselbe vor der oxydirenden Wirkung der Gebläseluft schützt. Es wird also durch das reducirende Kohlenoxyd zunächst reines, schwammiges Eisen (Schmiedeeisen) gebildet, und dies wird erst in dem untersten, heissesten Theile des Ofens durch Aufnahme von Kohlenstoff in leicht schmelzbares Kohle- oder Gusseisen verwandelt. Gleichzeitig nimmt auch das geschmolzene Metall hierbei etwas Silicium auf, welches durch Reduction aus der Schlacke gebildet wird. Hat sich auf dem Heerde des Hohofens eine genügende Menge Roheisen angesammelt, so wird dasselbe durch eine seitliche Oeffnung abgelassen und in Sandformen gegossen. Die auf dem Roheisen schwimmende, specifisch leichtere Schlacke fliesst durch eine etwas höher gelegene Oeffnung des Heerdes ab, oder wird durch dieselbe ausgeschöpft.

Ein solcher Hohofen ist meist mehrere Jahre hinter einander im Betriebe.

Gusseisen. Das auf vorstehend beschriebene Weise gewonnene Guss- oder Roheisen ist noch sehr unreines Eisen. Es enthält bis zu 6 Proc. Kohlenstoff, welcher theils chemisch gebunden, theils nur mechanisch beigemengt ist, indem beim Erkalten Kohlenstoff in kleinen Blättchen — Graphit — auskrystallisirt. Ausserdem enthält das Roheisen noch wechselnde Mengen von Silicium, Phosphor, Schwefel, Arsen etc. Der Farbe nach unterscheidet man weisses und graues Gusseisen. Das weisse Gusseisen enthält den Kohlenstoff fast nur in chemischer Verbindung. Es entsteht durch rasches Erkalten des aus dem Hohofen ausfliessenden Roheisens. Dasselbe hat ein specifisches Gewicht von 7,6 bis 7,7, ist sehr hart und spröde und besitzt ein faseriges Gefüge. Das fast silberweisse, mit besonders grossblättrig-krystallinischem Bruche versehene Gusseisen bezeichnet man als Spiegeleisen. Letztere Art von Gusseisen ist am kohlenstoffreichsten, und entspricht seine Zusammensetzung nahezu der Formel Fe^4C.

Das graue, durch langsames Erkalten gewonnene Gusseisen enthält nur einen kleinen Theil des Kohlenstoffs in chemischer Verbindung, einen bei weitem grösseren dagegen als Graphit in kleinen Blättchen beigemengt. Dasselbe hat ein specifisches Gewicht von 7,0, ist weniger hart und spröde als das weisse Gusseisen, und besitzt einen grauen körnig-krystallinischen Bruch.

Das weisse Gusseisen dient hauptsächlich zur Herstellung von Schmiedeeisen und Stahl, das graue Gusseisen findet zur Herstellung von Gusswaaren Verwendung.

Um das Gusseisen in Schmiedeeisen zu verwandeln, muss ihm der grösste Theil des Kohlenstoffgehaltes entzogen werden, ebenso sind die anderweitigen Beimengungen (Silicium, Phosphor etc.) daraus zu entfernen. Dies geschieht im Grossen durch einen Oxydationsprocess, den man je nach der Art der Ausführung als Frischprocess oder als Puddlingsprocess bezeichnet.

Der Frischprocess wird auf offenen Heerden in der Weise zur Ausführung gebracht, dass man das weisse Roheisen daselbst schmilzt und die geschmolzene Masse einem Luftstrome aussetzt. Hierdurch wird zwar ein Theil

des Eisens wieder oxydirt, indessen werden auch gleichzeitig die fremden Beimengungen entfernt, indem der Kohlenstoff in Kohlenoxyd und Kohlensäureanhydrid, welche entweichen, das Silicium und der Phosphor in Säuren, die sich mit dem Eisenoxyd verbinden — Frischschlacke — verwandelt wird. Die zuletzt zäh werdende, entkohlte Eisenmasse wird dann durch Hämmern und Walzen zu Stabeisen geformt.

Der Puddlingsprocess besteht darin, dass man das Roheisen unter Zusatz von Sauerstoffverbindungen des Eisens — Eisenhammerschlag oder Frischschlacken — in Flammenöfen bringt und dasselbe, sobald es geschmolzen ist, mittelst eiserner Krücken durch Umrühren — Puddeln — mit diesen Zusätzen in innige Berührung bringt. Der Sauerstoff des zugesetzten Hammerschlags (Eisenoxyduloxyd) oder der Frischschlacke bewirkt hierbei die Oxydation des Kohlenstoffs, des Siliciums und des Phosphors. In dem Maasse, wie der Kohlenstoffgehalt schwindet, wird das Eisen zäher und schwerer schmelzbar, bis man schliesslich einen nicht mehr flüssigen Klumpen erhält, den man in glühendem Zustande herausnimmt und durch Hämmern und Walzen von Schlacke befreit, um ihn schliesslich in Stäbe zu formen.

Schmiedeeisen. Das auf die eine oder andere Art bereitete Stab- oder Schmiedeeisen enthält nur noch 0,2 bis 0,5 Proc. Kohlenstoff und nur Spuren von Silicium und Phosphor. Dasselbe hat eine hellgraue Farbe und ein specifisches Gewicht von 7,7 bis 7,8. Es hat ein faseriges Gefüge, ist sehr zähe und lässt sich in Folge dessen zu feinem Draht ausziehen. Bei Rothgluthhitze erweicht das Schmiedeeisen und lässt sich schweissen, d. h. zwei Stücke lassen sich durch Hämmern so fest vereinigen, als wären sie durch Guss mit einander vereinigt worden. Bei heller Weissgluth schmilzt das Schmiedeeisen.

Ein geringer Phosphorgehalt macht das Schmiedeeisen in der Kälte leicht brüchig — kaltbrüchig —; ein Gehalt an kleinen Mengen von Schwefel veranlasst ein Zerbröckeln des Schmiedeeisens, wenn es rothglühend gehämmert wird — rothbrüchig.

Je vollkommener das faserige Gefüge und je zackiger der Bruch des Schmiedeeisens ausgebildet ist, um so zäher und in Folge dessen um so werthvoller ist es für die technische Verwendung. Durch lang anhaltende Erschütterungen geht das zähe, faserige Eisen in körnig krystallinisches, leicht brüchiges Eisen über. Das Brechen von Wagenaxen (welches meistens plötzlich stattfindet) ist hierauf zurückzuführen.

Stahl. Der Stahl steht in seinem Kohlenstoffgehalt in der Mitte zwischen dem Gusseisen und dem Schmiedeeisen. Er enthält 1 bis 2 Proc. Kohlenstoff. Der Stahl kann daher sowohl aus dem Gusseisen durch Entziehung von Kohlenstoff — Entkohlung —, als auch aus dem Schmiedeeisen, durch Anreicherung mit Kohlenstoff — Kohlung — hergestellt werden.

Aus dem Schmiedeeisen gewinnt man den Stahl dadurch, dass man dasselbe in dünnen Stangen in Kohlenpulver einbettet, und es damit längere Zeit zur Rothgluth erhitzt. Der Kohlenstoff verbindet sich hierbei mit dem Eisen, und man erhält in Folge dessen ein kohlenstoffreicheres Metall, den sogenannten Cementstahl. Um letzteren jedoch

bezüglich des Kohlenstoffgehaltes gleichförmig, homogen, zu machen, wird er entweder öfters umgeschweisst — Gerbstahl —, oder es wird derselbe umgeschmolzen — Gussstahl.

Die Hauptmengen des Stahls werden jetzt als Gussstahl direct aus Roheisen nach einem Verfahren bereitet, welches nach seinem Entdecker Bessemer als das Bessemer'sche bezeichnet wird. Letzteres Verfahren besteht darin, dass durch das geschmolzene Roheisen, welches sich in einem birnförmigen Gefässe befindet, ein starker Luftstrom geblasen wird. Hierdurch werden Kohlenstoff und Silicium nahezu vollständig oxydirt und in Folge dessen direct Schmiedeeisen erzeugt. Zu letzterem setzt man dann soviel Spiegeleisen, als erforderlich ist, um das Product auf den Kohlenstoffgehalt des Stahls zu bringen.

Der Stahl ist von grauweisser Farbe und von feinkörnig-krystallinischem Bruche. Derselbe hat ein specifisches Gewicht von 7,6 bis 7,8. Der Stahl lässt sich schweissen wie das Schmiedeeisen, obschon er bereits bei niederer Temperatur als jenes schmilzt. Vor dem Schmiedeeisen zeichnet sich der Stahl durch eine grössere Härte aus. Kühlt man den Stahl in glühendem Zustande durch Eintauchen in kaltes Wasser rasch ab, so wird er sehr spröde und so hart, dass er Glas ritzt — Ablöschen des Stahls. Erhitzt man den Stahl hierauf von Neuem und lässt ihn alsdann langsam erkalten, so verliert er seine Sprödigkeit wieder und wird sehr elastisch und geschmeidig — Anlassen des Stahls. Da letztere Eigenschaften besonders hervortreten, wenn man den Stahl stark erhitzt hat, so kann man denselben durch Regulirung der Temperatur leicht von jeder beliebigen Härte und Geschmeidigkeit herstellen. Polirte Stahlflächen überziehen sich bei dem Erhitzen mit einer dünnen Oxydschicht, die nach der Dauer und nach der Stärke des Erhitzens eine verschiedene Farbe besitzt — Anlauffarben des Stahls — und so gleichzeitig einen Anhalt für den Grad der Elasticität des betreffenden Stahles bilden.

Chemisch reines Eisen. In Pulverform erhält man chemisch reines Eisen, wenn man Eisenoxyd oder Eisenchlorür in einem Strome von trocknem Wasserstoff glüht und dasselbe darin vollständig erkalten lässt. Das metallische Eisen hinterbleibt hierbei als ein schwarzgraues Pulver von so feiner Vertheilung — wenn dasselbe bei nicht zu starker Hitze reducirt worden war —, dass es pyrophorisch ist, indem es nach dem Erkalten sich an der Luft entzündet, und in Folge dessen zu Eisenoxyd verbrennt. In compacteren Massen wird das reine Eisen erhalten, wenn man reinstes Schmiedeeisen (Clavierdraht) mit etwas Eisenoxyd in einem wohl verschlossenen Tiegel einer sehr hohen Temperatur aussetzt. Das Eisenoxyd nimmt die kleinen Mengen der Verunreinigungen, welche in dem Schmiedeeisen noch vorhanden sind, auf und man erhält daher ein Korn von reinem geschmolzenem Eisen.

Eigenschaften. Das reine Eisen ist ein fast silberweisses Metall vom specifischen Gewichte 7,8, welches zwar weicher und dehnbarer ist

als das Schmiedeeisen, jedoch eine geringere Festigkeit als dieses besitzt. Das reine Eisen schmilzt erst bei den höchsten, durch Glühhitze zu erreichenden Temperaturgraden. Es krystallisirt in Würfeln. An trockener Luft und in luft- und kohlensäurefreiem Wasser erleidet das Eisen keine Veränderung, an feuchter Luft dagegen und besonders in Berührung mit lufthaltigem Wasser bedeckt es sich sehr bald mit einer braunrothen Schicht von Eisenhydroxyd — es rostet. Erhitzt man das Eisen an der Luft, so überzieht es sich rasch mit einer schwarzen Schicht von Eisenoxyduloxyd, welche bei der Bearbeitung mit dem Hammer sich loslöst — Hammerschlag. Im reinen Sauerstoff verbrennt das Eisen unter lebhaftem Funkensprühen zu Eisenoxyduloxyd: Fe^3O^4. Dieselbe Verbindung wird gebildet, wenn Wasser über glühendes Eisen geleitet oder wenn glühendes Eisen in Wasser getaucht wird. Es findet dabei eine Zersetzung des Wassers statt, indem der Sauerstoff sich mit dem Eisen verbindet, der Wasserstoff dagegen frei wird.

Das Eisen theilt mit dem Kobalt und dem Nickel die Eigenschaft, von dem Magneten angezogen und in Berührung damit selbst magnetisch zu werden. Das reine Metall, das Schmiedeeisen und das Gusseisen, verlieren den Magnetismus, sobald sie von dem Magneten entfernt werden, der Stahl behält dagegen seine magnetische Kraft längere Zeit.

Verdünnte Salzsäure, verdünnte Schwefelsäure, auch Essigsäure und viele andere Säuren lösen das Eisen leicht unter Entwickelung von Wasserstoff und Bildung der entsprechenden Eisensalze. Enthielt das Eisen chemisch gebundenen Kohlenstoff, so sind dem Wasserstoffgase Kohlenwasserstoffe beigemengt, welche demselben einen eigenthümlichen, unangenehmen Geruch verleihen. Gewöhnliche Salpetersäure löst das Eisen unter Bildung niederer Oxydationsstufen des Stickstoffs und Erzeugung von salpetersaurem Eisenoxyd. Taucht man jedoch eine Eisenplatte, die sich in Berührung mit einem Platindrahte befindet, in concentrirte Salpetersäure ein, so wird das Eisen nach Entfernung des Platindrahtes von der Salpetersäure nicht mehr angegriffen — passiver Zustand des Eisens. Dieselbe Erscheinung tritt ein, wenn man das eine Ende eines Eisendrahtes durch kurzes Erhitzen in der Flamme und allmäliges Erkalten oberflächlich oxydirt, oder wenn letzteres durch ein- oder zweimaliges Eintauchen in concentrirte Salpetersäure und Abwaschen mit Wasser erzielt wird.

Das Eisen ist, wie bereits oben erörtert, ein vierwerthiges Element, welches jedoch in seinen Verbindungen meist zwei- und dreiwerthig auftritt, indem je zwei Atome Eisen bald durch zwei, bald nur durch eine Affinitätseinheit zusammengehalten werden:

$$\begin{array}{lcl} Fe= & \qquad & Fe\equiv \\ \| & & | \\ Fe= & & Fe\equiv \end{array}$$

(s. S. 576). Die Verbindungen des Eisens, in denen dasselbe zweiwerthig auftritt, bezeichnet man als E i s e n o x y d u l- oder als F e r r o v e r b i n-

dungen, die dagegen, in denen es als dreiwerthiges Element fungirt, als Eisenoxyd- oder als Ferriverbindungen. Dass in den Ferriverbindungen thatsächlich 2 At. Eisen im Molecül vorhanden sind, ergiebt sich aus der specifischen Wärme des Metalles, sowie aus dem specifischen Gewichte des Eisenchloriddampfes, welches bei 440° zu 11,39 ermittelt wurde. Aus letzterer Zahl berechnet sich das Moleculargewicht dieser Verbindung zu $28,9 \times 11,39 = 329$, entsprechend der Formel Fe^2Cl^6: 325.

Obschon bisher die Moleculargrösse einer Ferroverbindung nicht bestimmt werden konnte, so ist doch anzunehmen, dass dieselben im Molecül auch wenigstens 2 At. Eisen enthalten. Der Einfachheit halber pflegt man jedoch gewöhnlich anzunehmen, dass sie nur ein Atom Eisen im Molecüle enthalten, und halbirt in Folge dessen die betreffenden Formeln. Dasselbe gilt von den übrigen Elementen der Eisengruppe. Man schreibt also die Formel des Eisenchlorürs anstatt: Fe^2Cl^4 nur als $FeCl^2$, die des Eisenoxyduls anstatt: Fe^2O^2 nur als FeO, die des schwefelsauren Eisenoxyduls anstatt: $Fe^2(SO^4)^2$ nur als $FeSO^4$ etc. Dagegen behält man in der Schreibweise der Eisenoxydsalze oder der Ferriverbindungen, entsprechend der Moleculargrösse derselben, das Doppelatom Eisen (Fe^2) bei. Z. B.: Eisenchlorid: Fe^2Cl^6, Eisenoxyd: Fe^2O^3, schwefelsaures Eisenoxyd: $Fe^2(SO^4)^3$ etc.

Die Eisenoxydulsalze haben im wasserfreien Zustande eine weisse Farbe, im wasserhaltigen Zustande oder in concentrirten Lösungen sind sie hellgrün oder blaugrün gefärbt. An der Luft erleiden die Eisenoxydulsalze allmälig eine theilweise Oxydation unter Bildung gelber, basischer Oxydsalze. Salpetersäure, Chlor und andere oxydirende Agentien führen die Lösungen der Oxydulsalze leicht und vollständig, namentlich beim Erwärmen, in Oxydsalze über. Letztere besitzen eine gelbe oder braune Farbe.

Erkennung. a. Eisenoxydulsalze.

Schwefelwasserstoff verursacht in sauren Lösungen der Eisenoxydulsalze keine Fällung, nur Verbindungen, welche sich von schwachen Säuren ableiten, wie z. B. essigsaures Eisen, werden theilweise in Gestalt von schwarzem Schwefeleisen: FeS, gefällt. Schwefelammonium dagegen fällt dieselben vollständig in Gestalt von schwarzem, in Schwefelammonium unlöslichem, in Salzsäure löslichem Schwefeleisen: FeS.

Kalium-, Natriumhydroxyd, ebenso Ammoniakflüssigkeit, scheiden aus den Eisenoxydulsalzlösungen weisses, schnell schmutzig-grün und schliesslich rothbraun werdendes Eisenhydroxydul: $Fe(OH)^2$ ab. Ammoniaksalze beeinträchtigen die Fällung. Kohlensaures Kalium, kohlensaures Natrium und kohlensaures Ammonium verhalten sich ähnlich wie jene Fällungsmittel. Kaliumeisencyanür erzeugt in saurer Lösung einen weissen Niederschlag, welcher gewöhnlich jedoch sofort eine blaue Farbe annimmt. Ferridcyankalium giebt mit Eisenoxydulsalzen einen tiefblauen, in Salzsäure unlöslichen, in Kali- und Natronlauge löslichen

Niederschlag von Turnbull's Blau: $Fe^5(CN)^{12}$. Gerbsäurelösung bewirkt in den Lösungen der reinen Eisenoxydulsalze keine Fällung. Enthalten dieselben jedoch eine kleine Menge Eisenoxydsalz, so entsteht eine blauschwarze Färbung von gerbsaurem Eisenoxyd.

Die Phosphorsalzperle wird von Eisenoxydulsalzen in der oxydirenden Flamme gelb bis dunkelroth gefärbt, jedoch verliert sich die Färbung wieder beim Erkalten. Eisenoxydsalze zeigen ein gleiches Verhalten.

b. Eisenoxydsalze.

Schwefelwasserstoff reducirt die Eisenoxydsalze zu Oxydulsalzen unter Abscheidung von Schwefel. Die gelbe oder braunrothe Farbe der Lösung geht dabei in eine grünliche über. Schwefelammonium fällt schwarzes, schwefelhaltiges Schwefeleisen: FeS.

Aetzende und kohlensaure Alkalien scheiden braunrothes Eisenhydroxyd: $Fe^2(OH)^6$ ab.

Versetzt man eine kalte Eisenoxydsalzlösung mit essigsaurem Natrium, so tritt zunächst in Folge der Bildung von essigsaurem Eisenoxyd eine tief rothe Färbung ein. Erwärmt man die rothe Lösung zum Kochen, so wird alles Eisen als braunes, basisch essigsaures Salz abgeschieden.

Kaliumeisencyanür bewirkt in den Lösungen der Eisenoxydsalze eine dunkelblaue Fällung von Berlinerblau: $Fe^7(CN)^{18}$, welches unlöslich in Salzsäure, löslich in Kali- und Natronlauge ist. Ferridcyankalium veranlasst nur eine braunrothe Färbung. Schwefelcyankalium ruft eine tief blutrothe Färbung hervor, in Folge der Bildung von Schwefelcyaneisen: $Fe^2(CNS)^6$.

Gerbsäurelösung scheidet aus Eisenoxydsalzlösungen blauschwarzes gerbsaures Eisenoxyd ab.

Quantitative Bestimmung. I. Gewichtsanalytisch.

Das Eisen wird am geeignetsten als Eisenoxyd: Fe^2O^3, zur Wägung gebracht. Ist das Eisen bereits als Oxyd oder als Oxydsalz in der zu bestimmenden Substanz vorhanden, so löst man dieselbe in Wasser oder in Salzsäure auf und fällt die heisse Lösung, nach genügender Verdünnung, mit Ammoniakflüssigkeit in geringem Ueberschusse. Sollte dagegen das Eisen als Metall oder als Oxydulsalz zur Bestimmung gelangen, so ist die salzsaure Lösung desselben zuvor durch Kochen mit Salpetersäure oder durch Erwärmen mit Chlorwasser oder mit chlorsaurem Kalium zu oxydiren, und erst dann die Fällung mit Ammoniakflüssigkeit zu bewirken. Der rothbraune Niederschlag von Eisenhydroxyd ist nach dem Absetzen abzufiltriren, mit heissem Wasser auszuwaschen, alsdann zu trocknen und nach dem Verbrennen des Filters in der Platinspirale, anfänglich schwach, schliesslich stark im Tiegel zu glühen. Die Berechnung des zurückbleibenden Eisenoxyds auf Eisen geschieht nach dem Ansatze:

$$\underset{(160)}{Fe^2O^3} : \underset{(112)}{2Fe} = \text{gefundene Menge } Fe^2O^3 : x$$

II. Maassanalytisch.

Die maassanalytische Bestimmung des Eisens kann mit Hülfe einer Lösung von übermangansaurem Kalium oder unter Anwendung einer Lösung von Zinnchlorür, deren Wirkungswerth bekannt ist, leicht ausgeführt werden.

a. Bestimmung durch übermangansaures Kalium (Chamäleon).

Ueber die Bereitung der Chamäleonlösung, sowie über die Feststellung ihres Wirkungswerthes s. S. 172 u. 173. Behufs Ausführung dieser Bestimmungsmethode ist zunächst das in der sauren Lösung der zu untersuchenden eisenhaltigen Substanz etwa vorhandene Eisenoxydsalz vollständig in Eisenoxydulsalz zu verwandeln. Letzteres geschieht am geeignetsten durch eisenfreies Zink. Zu diesem Behufe bringt man in die freie Schwefelsäure enthaltende Lösung des zu bestimmenden Eisens oder Eisensalzes — Salzsäure ist möglichst zu vermeiden, da bei ungenügender Verdünnung dieselbe einen zersetzenden Einfluss auf die Chamäleonlösung ausübt — etwas eisenfreies, granulirtes Zink, und digerirt damit die Lösung, bis sie farblos geworden ist und bis ein mit einem Glasstabe herausgenommener Tropfen auf weissem Porcellan beim Zusammenbringen mit einem Tropfen concentrirter Rhodankaliumlösung auch nicht die mindeste Rothfärbung mehr erkennen lässt. Hierauf ist die reducirte Eisenlösung mit möglichst luftfreiem Wasser zu verdünnen, nach dem Absetzen von dem unveränderten Zink klar abzugiessen und letzteres noch wiederholt mit Wasser abzuspülen. Die in einem Becherglase von weissem Glase vereinigten Flüssigkeiten, in denen sich jedoch keine Zink- oder Bleiflittern befinden dürfen, sind schliesslich, nach starker Verdünnung mit luftfreiem Wasser, noch mit etwas reiner Schwefelsäure zu versetzen und dann sofort zur Titration zu verwenden. Von der Chamäleonlösung lässt man aus einer Gay-Lussac'schen Bürette unter stetem Umrühren tropfenweise so viel zufliessen, bis die Rothfärbung nicht mehr verschwindet, sondern die Flüssigkeit schliesslich einen bleibenden Stich ins Rosenrothe annimmt. Letztere Färbung lässt sich leicht erkennen, wenn man durch die Flüssigkeit hindurch gegen einen weissen Untergrund sieht. Der Wirkungswerth der zur Verwendung kommenden Chamäleonlösung ist vor jeder Bestimmung von Neuem festzustellen. Letzteres geschieht, wie S. 172 u. 173 erörtert, vermittelst einer, ihrem Gehalte nach bekannten Lösung von Oxalsäure oder einer solchen von oxydfreiem schwefelsaurem Eisenoxydul oder von schwefelsaurem Eisenoxydulammonium.

Soll der Eisengehalt eines Eisenerzes mittelst obiger Methode ermittelt werden, so löst man 0,5 bis 1,0 des höchst fein pulverisirten Minerales durch Kochen mit concentrirter Salzsäure, eventuell unter Zusatz von etwas chlorsaurem Kalium, in einem Kolben auf, verdampft alsdann die Lösung, nach Zusatz von etwas reiner concentrirter Schwefelsäure, im Wasserbade, um die Salzsäure möglichst vollständig zu verjagen, und verfährt dann nach genügender Verdünnung wie oben erörtert worden ist.

b. Bestimmung durch Zinnchlorürlösung.

Bequemer als die Bestimmungsmethode des Eisens mittelst Chamäleonlösung ist die, welche auf der Anwendung einer Zinnchlorürlösung von bekanntem Reductionswerthe beruht. Lässt man nämlich zu einer kochenden Lösung von Eisenchlorid, welche frei ist von oxydirenden Substanzen, wie Chlor, Salpetersäure etc. Zinnchlorürlösung zufliessen, so wird alles Eisenchlorid zu Eisenchlorür reducirt:

Fe^2Cl^6	+	$SnCl^2$	=	$2\,FeCl^2$	+	$SnCl^4$
Eisenchlorid		Zinnchlorür		Eisenchlorür		Zinnchlorid

Die Beendigung der Reaction macht sich durch die vollständige Entfärbung der Flüssigkeit bemerkbar. Meist pflegt man einen kleinen Ueberschuss an Zinnchlorürlösung zuzufügen und denselben nach dem Erkalten der Mischung durch Jodlösung zu ermitteln:

$SnCl^2$	+	2 HCl	+	2 J	=	$SnCl^4$	+	2 HJ
Zinnchlorür		Chlorwasserstoff		Jod		Zinnchlorid		Jodwasserstoff

Der Ueberschuss an Zinnchlorürlösung darf jedoch nur sehr gering genommen werden, da die Rücktitration desselben je nach der Concentration der Lösung, und je nach der Menge der vorhandenen freien Salzsäure zu abweichenden Resultaten führt.

An Probeflüssigkeiten sind hierzu erforderlich:

1) Eine Lösung von 25 g krystallisirtem Zinnchlorür (ungefähr gewogen) in 100 g officineller Salzsäure, dieselbe verdünnt auf 1000 ccm.

2) Eine Eisenchloridlösung von bekanntem Gehalte. Eine solche Lösung wird bereitet, indem man 10,03 g Clavierdraht (entsprechend 10,0 g reinem Eisen) in Salzsäure löst, die Lösung durch Erwärmen mit etwas chlorsaurem Kalium oxydirt und dieselbe nach dem völligen Verjagen des freien Chlors (durch längeres Erhitzen) auf 1000 ccm verdünnt. An Stelle des Clavierdrahtes kann man auch circa 70 g (genau gewogen) zerriebenes und zwischen Fliesspapier gepresstes schwefelsaures Eisenoxydulammonium anwenden, und letzteres nach Zusatz von Salzsäure durch chlorsaures Kalium oxydiren.

3) Eine Jodlösung, welche in 1000 ccm ungefähr 5 bis 6 g Jod enthält (s. S. 174).

Zunächst ermittelt man das Verhältniss zwischen der Zinnchlorürlösung und der Jodlösung, indem man von ersterer aus einer Bürette 5 ccm in ein Becherglas fliessen lässt, etwas verdünnten Stärkekleister zusetzt und alsdann unter fortwährendem Umschwenken aus einer Gay-Lussac'schen Bürette so viel Jodlösung zutropft, bis eine dauernde Blaufärbung von gebildeter Jodstärke eintritt. Angenommen es seien hierzu 20 ccm Jodlösung erforderlich gewesen, so entsprächen also 4 ccm Jodlösung 1 ccm Zinnchlorürlösung.

Um den Wirkungswerth der Zinnchlorürlösung gegen die ihrem Gehalte nach bekannte Lösung von Eisenchlorid festzustellen, erhitzt man in einer Kochflasche 10 ccm der Eisenchloridlösung nach Zusatz von etwas reiner Salzsäure zum Sieden, und lässt hierzu die Zinnchlorürlösung langsam, zuletzt tropfenweise aus einer Bürette so lange zufliessen, bis die beständig kochende Flüssigkeit vollständig farblos geworden ist. Hierauf lässt man letztere rasch erkalten, fügt etwas verdünnten Stärkekleister zu und lässt dann Jodlösung bis zur eintretenden Blaufärbung zutropfen. Nach Abzug des durch die Jodlösung ermittelten Ueberschusses an Zinnchlorürlösung ergiebt sich somit direct das Verhältniss zwischen letzterer und der Eisenlösung resp. des darin enthaltenen Eisens. Angenommen die Eisenchloridlösung habe 70 g schwefelsaures Eisenoxydulammonium (nach vorhergegangener Oxydation), entsprechend 10 g metallischem Eisen im Liter enthalten, so enthielten die zur Normirung der Zinnlösung angewendeten 10 ccm derselben 0,100 g metallisches Eisen. Zur Titration seien 13 ccm Zinnchlorürlösung verwendet, und zur Rücktitration des Ueberschusses an Zinnlösung 2 ccm Jodlösung erforderlich gewesen. Da 4 ccm Jodlösung 1 ccm Zinnchlorürlösung entsprechen, so sind jene zur Rücktitration gebrauchten 2 ccm Jodlösung gleich 0,5 ccm Zinnchlorürlösung, so dass also 13 — 0,5 = 12,5 ccm der verwendeten Zinnchlorürlösung 10 ccm Eisenchloridlösung oder 0,100 g Eisen, welche darin in Lösung sich befanden, entsprechen.

Da die Zinnchlorürlösung sich leicht verändert, so ist ihr Wirkungswerth vor dem Gebrauche jedesmal in vorstehender Weise festzustellen. Soll nach diesem Verfahren das Eisen in einem Eisenerze oder einer eisenhaltigen Substanz bestimmt werden, so hat man zunächst Sorge zu tragen, dass dasselbe vollständig in Gestalt von Oxydsalz in Lösung gebracht werde. Man löst daher eine genau gewogene Menge des zu untersuchenden, fein pulverisirten Materials in Salzsäure, unter Zusatz von etwas chlorsaurem Kalium durch Kochen in einem Kölbchen auf, verjagt aus der erzielten Lösung das freie Chlor durch Erwärmen, und lässt alsdann zu der kochenden Flüssigkeit von der ihrem Wirkungswerthe nach normirten Zinnchlorürlösung langsam soviel zufliessen, bis eine vollständige Entfärbung eingetreten ist. Der geringe Ueberschuss an Zinnlösung ist nach dem raschen Erkalten durch Jodlösung zurückzutitriren, und alsdann in Abzug zu bringen.

Beispiel. Angenommen man habe 0,58 eines Eisenerzes gelöst und nach der vollständigen Oxydation alles vorhandenen Eisens 30 ccm Zinnchlorürlösung (12,5 ccm = 0,10 Fe) zufliessen lassen. Zur Rücktitration des Ueberschusses seien 1,5 ccm Jodlösung (4 ccm Jodlösung = 1 ccm Zinnchlorürlösung) erforderlich gewesen. Behufs Berechnung der vorhanden gewesenen Eisenmenge ist zunächst die zur Rücktitration verbrauchte Jodlösung auf Zinnchlorür umzurechnen:

$$4 : 1 = 1{,}5 : x;\ x = 0{,}375 \text{ ccm Zinnlösung.}$$

0,375 ccm Zinnchlorürlösung sind somit als zu viel zugesetzt von den angewendeten 30 ccm in Abzug zu bringen, so dass mithin nur in Wirklichkeit verbraucht worden sind 30 — 0,375 = 29,625 ccm Zinnchlorürlösung.

Da aber 12,5 ccm Zinnchlorürlösung 0,10 g metallischem Eisen entsprechen, so sind jene 29,625 ccm = 0,2368 g metallischem Eisen:

$$12{,}5 : 0{,}1 = 29{,}625 : x;\quad x = 0{,}237 \text{ g},$$

0,58 g des Eisenerzes enthalten somit 0,237 g Eisen, oder 40,86 Proc.

$$0{,}58 : 0{,}237 = 100 : x;\quad x = 40{,}86.$$

Um die häufige Titerstellung der Zinnchlorürlösung zu vermeiden, empfiehlt es sich nach Mohr, eine Vorrichtung zu deren Aufbewahrung zu verwenden, wie sie durch Fig. 58 S. 120 illustrirt wird. Damit die zersetzende Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs auf das gelöste Zinnchlorür verhindert werde, bedecke man die Lösung mit einer dünnen Schicht (etwa 1 cm hoch) Petroleums.

Das metallische Eisen findet zu pharmaceutischen Zwecken Verwendung als Eisenfeile: *Ferrum limatum*, als Eisenpulver: *Ferrum pulveratum*, und als Eisen, welches durch Wasserstoff reducirt worden ist: *Ferrum hydrogenio reductum.*

Eisenfeile.

Syn.: *Ferrum limatum, limatura ferri, limaturi martis.*

Als Eisenfeile finden gewöhnlich die Feilspäne der Metallarbeiter Verwendung. Von grösserer Reinheit als jene Feilspäne sind meist die in den Maschinenfabriken abfallenden Eisendrehspäne, welche zur Darstellung von Eisensalzen daher besonders geeignet sind.

Die Prüfung der Eisenfeile erstreckt sich hauptsächlich auf die Auffindung der Verunreinigung durch Messing- oder Kupferspäne, wie durch Sand oder andere gröbere Beimengungen, welche leicht mit blossem Auge oder mit der Lupe zu erkennen sind.

Nahezu chemisch reines Eisen ist der Clavierdraht.

Eisenpulver.

Syn.: *Ferrum pulveratum, limatura ferri praeparata, limatura martis praeparata.*

Das Eisenpulver wird fabrikmässig in Tyrol durch Feilen von möglichst reinem Eisen und Pulvern der so erhaltenen Eisenfeile in Stahlmörsern bereitet.

Das auf diese Weise durch Pulvern und Beuteln auf das Feinste vertheilte Eisen bildet ein schweres, geruch- und geschmackloses, schwach metallglänzendes Pulver von grauer Farbe. Von Wasser wird es in Folge anhaftender Luftblasen nur unvollständig benetzt. Derartiges Eisenpulver enthält ausser kleinen Mengen von Kohlenstoff, meist Spuren von Schwefel, zuweilen auch Spuren von Phosphor und Arsen.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit eines solchen Präparates giebt sich zunächst durch die feine Vertheilung, ferner durch folgende Merkmale zu erkennen:

Uebergiesst man in einem Kölbchen etwa 1 g des zu prüfenden Eisenpulvers mit der 6 bis 7 fachen Menge reiner officineller Salzsäure (von 25 Proc. HCl), welche zuvor mit einem gleichen Volum Wassers verdünnt ist, so werde es bis auf eine sehr geringe Menge Kohle leicht gelöst. Das entweichende Wasserstoffgas besitzt einen unangenehmen Geruch in Folge beigemengter Kohlenwasserstoffe, welche dem Kohlenstoffgehalte des Eisens ihre Entstehung verdanken. Das entwickelte Wasserstoffgas sei jedoch frei von Schwefelwasserstoff oder enthalte wenigstens nur Spuren davon (Pharm. germ.), färbe mithin einen mit Bleiessig getränkten Papierstreifen, welchen man in das sich entwickelnde Wasserstoffgas einsenkt, gar nicht oder doch nur sehr schwach braun — nicht etwa schwarz! Enthält das Eisenpulver kleine Mengen von Phosphor und Arsen, so ist dem daraus entwickelten Wasserstoffgase etwas Phosphor- und Arsenwasserstoff beigemengt. Soll das Eisen auf diese Verunreinigungen geprüft werden, so übergiesst man in einem Kölbchen etwa 5,0 desselben mit 30,0 Wasser, setzt dem Gemische allmälig 30,0 reiner officineller Salzsäure (von 25 Proc. HCl) zu, leitet das sich entwickelnde Wasserstoffgas zunächst in eine etwas verdünnten Bleiessig (1 : 5) enthaltende Waschflasche und aus dieser in eine Lösung von neutralem salpetersaurem Silber (1 : 20). Die Anwesenheit von Schwefel macht sich alsdann durch eine Braunfärbung des Bleiessigs, die von Phosphor oder von Arsen durch eine Schwärzung der Silberlösung bemerkbar. Zur weiteren Erkennung des Phosphors und Arsens, welche in der Silberlösung eventuell als arsenige Säure resp. Phosphorsäure vorhanden sind[1]), fällt man zunächst das überschüssige Silber unter

[1]) Arsenwasserstoff wirkt auf neutrale salpetersaure Silberlösung unter Abscheidung metallischen Silbers und Bildung arseniger Säure ein (vergl. S. 291). Durch Phosphorwasser-

Erwärmung durch Salzsäure vollständig aus, filtrirt und sättigt die klare Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff. Die Anwesenheit von Arsen giebt sich durch die Abscheidung gelber Flocken von Schwefelarsen zu erkennen. Behufs Ausmittelung der etwa auch gebildeten Phosphorsäure ist das abgeschiedene Schwefelarsen abzufiltriren, das Filtrat auf ein kleines Volum einzudampfen und selbiges mit molybdänsaurer Ammoniumlösung zu digeriren. Bei Anwesenheit von Phosphorsäure entsteht eine gelbe Trübung oder ein gelber körniger Niederschlag von phosphomolybdänsaurem Ammonium.

Blei. Ein Theil der durch Lösen des Eisens in Salzsäure erhaltenen Eisenchlorürlösung werde nach dem Filtriren mit dem 4 bis 5 fachen Volum verdünnter Schwefelsäure versetzt. Es mache sich weder sofort, noch nach längerem Stehen, eine weisse Trübung oder Fällung von schwefelsaurem Blei bemerkbar.

Kupfer, Zink. Ein anderer Theil dieser Eisenchlorürlösung werde durch Kochen mit Salpetersäure oxydirt und alsdann mit Ammoniak im Ueberschusse versetzt. Das Filtrat von dem hierdurch erhaltenen rothbraunen Eisenhydroxydniederschlage zeige weder eine Blaufärbung: Kupfer —, noch werde es auf Zusatz einiger Tropfen Schwefelammoniumlösung irgendwie verändert: Zink und Kupfer.

Durch Wasserstoff reducirtes Eisen.

Syn.: *Ferrum hydrogenio reductum, ferrum reductum.*

Darstellung. Reines Eisenoxyd wird in getrocknetem, fein gepulvertem Zustande in dünner Schicht in einem Porcellan- oder in einem Chamotterohre erhitzt und darüber ein Strom sorgfältig gereinigten, trockenen Wasserstoffgases geleitet. Das aus Zink und verdünnter Schwefelsäure entwickelte Wasserstoffgas ist zu diesem Behufe mittelst Hindurchleitens durch mehrere, eine nicht zu verdünnte Lösung von übermangansaurem Kalium enthaltende Waschflaschen zunächst von beigemengtem Schwefel-, Arsen-, Phosphor- und Kohlenwasserstoff zu befreien und alsdann mittelst Hindurchleitens durch concentrirte Schwefelsäure noch zu trocknen.

Bei 270° bis 280° wirkt das Wasserstoffgas noch nicht reducirend auf das Eisenoxyd ein, bei 280° bis 300° wird letzteres in Eisenoxyduloxyd: Fe^3O^4, verwandelt, welches dann gegen 400° allmälig, schneller bei noch höherer Temperatur, zu Metall reducirt wird. Wird die Reduction des Eisens bei niedriger Temperatur ausgeführt, so besitzt dasselbe pyrophorische Eigenschaften, d. h. es verglimmt an der Luft zu Oxyd. Gelangt jedoch die Reduction des Eisenoxyds bei schwacher Rothgluth zur Ausführung und lässt man das reducirte Metall im Wasserstoffstrome erkalten, so verliert dasselbe diese Eigenschaft. Durch allzu starkes Erhitzen verliert das reducirte Eisen seine feine Vertheilung, indem es in einen dichteren Zustand übergeht.

---

stoff wird aus neutraler salpetersaurer Silberlösung ebenfalls metallisches Silber, unter gleichzeitiger Bildung von Phosphorsäure, ausgeschieden. Dem durch Phosphorwasserstoff abgeschiedenen Silber sind jedoch stets kleinere oder grössere Mengen von Phosphorsilber beigemengt.

Eigenschaften. Das durch Wasserstoff reducirte Eisen ist in oxydfreiem Zustande ein sehr feines, mattgraues, geruch- und geschmackloses Pulver. Ein Gehalt an Eisenoxyduloxyd verleiht demselben eine mehr oder minder schwarzgraue Farbe. An der Luft erhitzt verglimmt das reducirte Eisen zu Eisenoxyduloxyd: Fe^3O^4, mit noch grösserer Leichtigkeit als das gepulverte Eisen.

Prüfung. Das reducirte Eisen besitze eine graue Farbe; ein schwarzgraues oder schwarz gefärbtes Präparat werde verworfen. In verdünnter Salzsäure (s. Ferr. pulverat.) löse es sich unter Entwickelung von geruchlosem Wasserstoffgas leicht und vollständig auf — ein unangenehmer Geruch weist auf einen Gehalt an Kohlenstoff hin. Das entwickelte Wasserstoffgas verändere weder Bleiessiglösung: Schwefelgehalt —, noch neutrale salpetersaure Silberlösung: Phosphor- oder Arsengehalt —, wenn es in dieselben eingeleitet wird (vergl. Ferrum pulveratum).

Die Prüfung auf Blei, Kupfer und Zink ist in gleicher Weise wie die des Eisenpulvers (s. oben) zu bewirken.

Eisenoxyduloxyd. Da in dem reducirten Eisen des Handels sich stets ein grösserer oder geringerer Gehalt an Eisenoxyduloxyd findet — die Pharm. germ. gestattet sogar 50 Proc. davon —, so ist es erforderlich, die Menge desselben festzustellen. Es kann dies in nachstehender Weise geschehen:

1) 1 g des zu prüfenden Eisens werde in einer mit Glasstopfen zu verschliessenden Flasche mit 100 g Wasser, welches 3 g Brom und 2 g Bromkalium enthält, eine Stunde lang, unter zeitweiligem Umschütteln, bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung gebracht. War das Eisen frei von Eisenoxyduloxyd, so erfolgt eine vollständige Lösung desselben in Gestalt von Eisenbromür: $FeBr^2$; enthielt es dagegen Eisenoxyduloxyd, so bleibt letzteres ungelöst und kann nach dem Verdünnen der Flüssigkeit mit Wasser auf einem gewogenen Filter (s. S. 193) gesammelt und nach dem sorgfältigen Auswaschen mit verdünntem Alkohol getrocknet und gewogen werden.

2) 1 g des zu prüfenden Eisens werde mit 25 g einer Eisenchloridlösung vom specif. Gew. 1,3 in einer mit Glasstopfen verschlossenen Flasche übergossen und die Mischung ½ Stunde lang bei gewöhnlicher Temperatur, unter zeitweiligem Umschütteln, sich selbst überlassen. Reines reducirtes Eisen löst sich hierbei vollständig auf:

$$\underset{\text{Eisenchlorid}}{Fe^2Cl^6} + \underset{\text{Eisen}}{Fe} = \underset{\text{Eisenchlorür}}{3\,FeCl^2}$$

wogegen das beigemengte Eisenoxyduloxyd ungelöst bleibt und nach dem Verdünnen der Flüssigkeit mit Wasser, wie oben erörtert, zur Wägung gebracht werden kann.

Das von dem Bromwasser oder von dem Eisenchlorid nicht Gelöste löse sich vollständig in Salzsäure auf — fremde Beimengungen.

Cyankalium. Zur Verfälschung des durch Wasserstoff reducirten Eisens soll das als Nebenproduct bei der Darstellung von Liebig'schem Cyankalium gewonnene fein vertheilte Eisen zuweilen benutzt werden. Ein derartiges Präparat wird sich jedoch in Salzsäure stets unter Abscheidung von Kohle und unter Entwickelung übelriechenden Wasserstoffgases — Kohlenwasserstoffe — lösen und sich schon hierdurch als unvorschriftsmässig kennzeichnen. Wird man hierdurch zu der Vermuthung geführt, dass ein derartiges Präparat vorliegt, so ist eine Prüfung auf Cyankalium nicht zu unterlassen. Zu letzterem Behufe schüttelt man einige Gramm des zu prüfenden Eisens mit verdünnter

Kalilauge, filtrirt, setzt zu dem Filtrate etwas Eisenoxydul- und etwas Eisenoxydsalzlösung und säuert die Mischung, nachdem man sie einige Zeit gelinde erwärmt hat, mit Salzsäure an. War Cyankalium vorhanden, so entsteht hierbei eine blaugrüne oder blaue Färbung von gebildetem Berlinerblau und allmälig ein gleich gefärbter Niederschlag (vergl. S. 204).

Verbindungen des Eisens.

a. Haloidverbindungen.

Das Eisen verbindet sich mit dem Chlor in zwei Verhältnissen. Diese sind:

$FeCl^2$: Eisenchlorür,
Fe^2Cl^6: Eisenchlorid.

Eisenchlorür: $FeCl^2$.

(Fe: 44,09, Cl: 55,91.)

(Ferrochlorid.)

Geschichtliches. Im unreinen Zustande scheint das Eisenchlorür schon den älteren Chemikern bekannt gewesen zu sein.

Rein dargestellt und analysirt ist das krystallisirte Eisenchlorür zuerst im Jahre 1834 von Bonsdorff.

Das Eisenchlorür wird im wasserfreien Zustande erhalten durch Ueberleiten von trocknem Chlorwasserstoff über erhitztes Eisen oder durch Einwirkung von Wasserstoff auf erhitztes, wasserfreies Eisenchlorid. Wasserfrei bildet das Eisenchlorür eine weisse, bei Rothgluth schmelzende und bei noch höherer Temperatur in sechsseitigen, talkartig sich anfühlenden Blättchen sublimirende Masse. In Wasser und Alkohol ist dasselbe leicht löslich. Das specifische Gewicht des wasserfreien Eisenchlorürs beträgt 2,528. Bei Aufbewahrung an der Luft zerfliesst dasselbe und erleidet gleichzeitig eine theilweise Oxydation.

Dampft man eine Lösung des wasserfreien Salzes in Wasser, oder eine Lösung von Eisen in Salzsäure bei möglichstem Abschluss der Luft ein, so scheiden sich beim Erkalten der gesättigten Lösung hellgrüne, durchsichtige, an der Luft zerfliessende, monokline Krystalle von der Formel $FeCl^2 + 4H^2O$ ab. Sowohl die wässerige Lösung des Eisenchlorürs, als auch das krystallisirte Salz, erleiden an der Luft durch Aufnahme von Sauerstoff leicht eine Veränderung, unter Bildung eines basischen Salzes.

Das Eisenchlorür findet eine arzneiliche Anwendung als wasserhaltiges Salz — *Ferrum chloratum siccum* — und ferner als Lösung — *Liquor ferri chlorati.*

Officinelles Eisenchlorür.

Syn.: *Ferrum chloratum*, *ferrum chloratum siccum*, *ferrum chloratum oxydulatum*, *ferrum muriaticum*.

Darstellung. In einen geräumigen Kolben giesse man 520 Thle. reiner officineller Salzsäure (von 25 Proc. HCl) und setze nach und nach 110 Thle. zerkleinertes Eisen — Eisendrehspäne, Eisenfeile, schmiedeeiserne Nägel etc. — zu. Hat die Entwickelung von Wasserstoff in der Kälte nachgelassen, so erwärme man den Kolben noch einige Zeit im Wasserbade, bis sich keine Einwirkung der Säure auf das Eisen mehr bemerkbar macht:

Fe	+	2 H Cl	=	$FeCl^2$	+	2 H
Eisen		Chlorwasserstoff		Eisenchlorür		Wasserstoff
(56)		(73 = 292 von 25 Proc.)		(127)		

Die auf diese Weise gewonnene blassgrüne Lösung ist hierauf durch ein mit Salzsäure befeuchtetes Filter möglichst schnell in eine Porcellanschale zu filtriren, der Rückstand im Kolben und im Filter mit etwas heissem Wasser abzuspülen und die gesammte Lösung auf freiem Feuer oder auf einem Drahtnetz zunächst schnell bis zur Salzhaut einzudampfen. Hierauf fügt man noch 1 bis 2 g reiner Salzsäure zu und setzt sodann das Eindampfen unter stetem Umrühren so lange fort, bis die zurückbleibende Salzmasse die Consistenz eines dicken Breies angenommen hat und eine herausgenommene Probe derselben beim Aufstreichen auf eine kalte Glas- oder Porcellanplatte alsbald zu einer harten Masse erstarrt. Ist dieser Punkt erreicht, so lässt man die Masse gut bedeckt nahezu erkalten, löst sie von der Schale los, zerstösst sie in kleinere Stücke und bringt sie in gut verschliessbare, vollkommen trockene Gefässe.

Da nach obiger Gleichung 56 Thle. Eisen 127 Thle. wasserfreies Eisenchlorür liefern, so werden die angewendeten 110 Thle. Eisen der Theorie nach 249,4 Thle. wasserfreies Salz liefern, entsprechend 310 Thln. eines Präparates von 20 Proc. Wassergehalt:

$$56 : 127 = 110 : x; \quad x = 249{,}4.$$
$$80 : 100 = 249{,}4 : x; \quad x = 311{,}7.$$

In praxi beträgt die Ausbeute etwas weniger, weil die nach obiger Vorschrift anzuwendende Salzsäuremenge nicht alles Eisen zu lösen vermag. Ein kleiner Ueberschuss an Eisen ist behufs Erzielung eines reinen Präparates erforderlich.

Eigenschaften. Das auf diese Weise gewonnene Eisenchlorür ist ein blassgrünliches, krystallinisches Pulver, welches etwa 80 Proc. wasserfreies Eisenchlorür und 20 Proc. Wasser enthält. In Wasser und Alkohol ist das officinelle Eisenchlorür leicht löslich. Die betreffenden Lösungen sind jedoch durch etwas Eisenoxyduloxyd, welches auch in dem frisch bereiteten Präparate stets in kleinerer oder grösserer Menge enthalten ist, getrübt. Ein Zusatz von Salzsäure klärt die Lösungen. In Aether ist das Eisenchlorür unlöslich.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Präparates kennzeichnet sich zunächst durch die Farbe und die vollkommene Löslichkeit in gleichviel Wasser, dem einige Tropfen Salzsäure zugefügt sind. Die so erhaltene Lösung sei von grüner Farbe und zeige nach der Verdünnung einer mit gleichen Menge Wassers das unter *Liquor ferri chlorati* angegebene Verhalten.

Liquor ferri chlorati.

Syn.: *Ferrum chloratum solutum, Liquor ferri muriatici oxydulati,* flüssiges Eisenchlorür, flüssiges Ferrochlorid.

Darstellung. Die aus 110 Thln. Eisen und 520 Thln. reiner officineller Salzsäure (25 Proc. HCl), wie oben erörtert, bereitete Eisenchlorürlösung werde durch ein Filter, welches mit einem Theile officineller Salzsäure durchfeuchtet ist, filtrirt und alsdann mit soviel Wasser versetzt, dass das Gewicht der Gesammtflüssigkeit 1000 Thle. beträgt.

Eigenschaften. Die officinelle Eisenchlorürlösung ist im frisch bereiteten Zustande eine blassgrüne Flüssigkeit, deren Farbe bei längerer Aufbewahrung in Folge einer Aufnahme von Sauerstoff und Bildung von Eisenoxychlorid in Grün übergeht. Die officinelle Eisenchlorürlösung enthält nahezu 10 Proc. Eisen oder 22,68 Proc. wasserfreies Eisenchlorür, entsprechend einem specif. Gewichte von 1,226 bis 1,230. Die Aufbewahrung der Eisenchlorürlösung geschieht am geeignetsten in kleinen, wohl verschlossenen Gefässen, welche man der Einwirkung des Sonnenlichtes aussetzt, um auf diese Weise das Eisenchlorür vor Oxydation zu schützen.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit der officinellen Eisenchlorürlösung ergiebt sich zunächst durch die blassgrüne oder grüne — nicht gelbgrüne — Farbe und das richtige specifische Gewicht derselben.

Durch Vermischen mit der dreifachen Menge Alkohols erleide die Eisenchlorürlösung keine Trübung: basisches Salz, sowie andere in Alkohol unlösliche Salze.

Mit dem zwei- bis dreifachen Volum gesättigten Schwefelwasserstoffwassers gemischt, erleide der *Liquor ferri chlorati* nur eine sehr geringe weissliche Trübung in Folge einer Ausscheidung von Schwefel. Ein grösserer Gehalt an Eisenchlorid würde sich durch eine starke Ausscheidung von Schwefel zu erkennen geben, ein Gehalt an Kupfer oder Blei durch eine Braunfärbung der Mischung.

Ein Zusatz von Chlorbaryumlösung veranlasse in der im Verhältnisse von 1 : 10 verdünnten Eisenlösung, selbst bei längerem Stehen, keine Trübung: schwefelsaures Salz.

Kupfer, Zink. 1 bis 2 g des *Liquor ferri chlorati* werden mit Salpetersäure oxydirt und alsdann mit Ammoniakflüssigkeit im Ueberschusse versetzt. Die von dem Eisenniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit sei farblos und erleide durch Schwefelammoniumzusatz keine Veränderung. Auch durch einen Zusatz von phosphorsaurem Natrium werde jenes ammoniakalische Filtrat, selbst auch bei längerem Stehen, nicht getrübt: alkalische Erden, Magnesiumverbindungen.

Tinctura ferri chlorati. Als solche ist eine alkoholische Eisenchlorürlösung im Gebrauche. Dieselbe wird bereitet durch Auflösen von 25 Thln. frisch bereiteten Eisenchlorürs in 225 Thln. Weingeist, dem 1 Thl. officinelle Salzsäure zugefügt ist. Nach der Filtration werde die klare Lösung in wohl verschlossenen Gefässen im Sonnenlichte aufbewahrt.

Eisenchlorid: Fe^2Cl^6.

(Fe: 34,46, Cl: 65,54.)

(Ferrichlorid.)

Geschichtliches. Das Eisenchlorid scheint schon von Basilius Valentinus im 15. Jahrhundert gekannt zu sein. Später lehrte es Glauber, 1648, gemischt mit Eisenchlorür als *Oleum martis* oder *Oleum martis per deliquium*, durch Auflösen von Eisen in Salzsäure und Eindampfen der hierbei erzielten Lösung, bereiten.

a. Wasserfreies Eisenchlorid, *Ferrum sesquichloratum sublimatum*, Eisenblumen, Eisensublimat. Das wasserfreie Eisenchlorid wird erhalten durch Ueberleiten von Chlor über mässig erhitztes Eisen oder Eisenchlorür. Auch durch Abdampfen der wässerigen Eisenchloridlösung zur Trockne und gelindes Glühen des trockenen Rückstandes in einem lose verschlossenen Kolben oder in einer Retorte, lässt sich das wasserfreie Eisenchlorid in Gestalt von sublimirten Blättchen gewinnen.

Eigenschaften. Das wasserfreie Eisenchlorid bildet metallglänzende, in den Regenbogenfarben spielende, hexagonale Blättchen, welche sich schon etwas über 100^0 verflüchtigen und unzersetzt sublimiren. An feuchter Luft zerfliessen die Krystalle zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, welche ehemals als *Oleum martis per deliquium* bezeichnet wurde. Auch in Alkohol und Aether ist das wasserfreie Eisenchlorid löslich, jedoch wird es leicht durch Aether, besonders im Lichte oder in der Wärme, zu Chlorür reducirt (s. *Tinct. ferri chlorati aeth.*).

Wird das wasserfreie Eisenchlorid bei Luftzutritt erhitzt, so erleidet es eine Zersetzung, indem Eisenoxyd und Chlor gebildet werden. Bei dem Erhitzen in einer feuchten Atmosphäre treten als Zersetzungsproducte Eisenoxyd und Chlorwasserstoff auf.

b. Krystallisirtes Eisenchlorid: $Fe^2Cl^6 + 12 H^2O$.

(Fe: 20,70, Cl: 39,37, H^2O: 39,93.)

Syn.: *Ferrum sesquichloratum crystallisatum*, *ferrum perchloratum crystallisatum*, *ferrum muriaticum oxydatum crystallisatum.*

Darstellung. Das mit 12 Mol. Krystallwasser krystallisirte Eisenchlorid wird erhalten:

1) Wenn man 100 Thle. wasserfreies Salz (*Ferrum sesquichloratum sublimatum*) in 66,46 Thln. Wassers löst; die zunächst hierbei entstehende syrupdicke Flüssigkeit erstarrt alsbald zu einer festen krystallinischen Masse.

2) Wenn man 60 Thle. der officinellen, 43,5 Proc. Fe^2Cl^6 enthaltenden Eisenchloridlösung (s. unten) nach Zusatz von 3 Thln. reiner Salzsäure im Wasserbade auf 45 Thle. eindampft, und alsdann die Flüssigkeit wohl bedeckt an einen kalten, trockenen Ort stellt.

Eigenschaften. Das krystallisirte Eisenchlorid bildet gelbe, strahlig- oder warzig-krystallinische, undurchsichtige Massen, welche nur einen sehr schwachen Geruch nach Salzsäure besitzen. In Wasser, Alkohol und Aether ist dasselbe löslich. An der Luft zieht es Feuchtigkeit an und zerfliesst zu einer rothbraunen Flüssigkeit. Das Salz schmilzt bei 35,5^0.

Dampft man die Eisenchloridlösung weiter ein, als oben angegeben, so resultirt je nach der Concentration derselben ein Salz mit 5 oder 6 Mol. Krystallwasser: $Fe^2Cl^6 + 5H^2O$ oder $Fe^2Cl^6 + 6H^2O$.

Erhitzt man das krystallisirte, wasserhaltige Eisenchlorid, so erleidet dasselbe eine theilweise Zersetzung, indem zunächst Wasser und Salzsäure entweichen und schliesslich wasserfreies Eisenchlorid unter Zurücklassung von Eisenoxyd sublimirt.

Prüfung. Sowohl die Prüfung des wasserfreien Eisenchlorids, als auch die des krystallisirten Eisenchlorids ist nach dem Auflösen in zwei, bezüglich einem Theile Wassers in gleicher Weise auszuführen, wie die des *Liquor ferri sesquichlorati* (s. unten). Beide Präparate sollen kaum einen Geruch nach Salzsäure besitzen und in Wasser, Alkohol und Aether sich vollständig lösen.

c. *Liquor ferri sesquichlorati.*

Syn.: *Ferrum sesquichloratum solutum, liquor ferri muriatici oxydati,* flüssiges Eisenchlorid.

Darstellung. 1) 16 Thle. Eisendrehspäne werden in einem geräumigen Kolben mit 80 Thln. reiner Salzsäure vom specif. Gewicht 1,124 übergossen. Findet in der Kälte keine Einwirkung mehr statt, so wird der Kolben noch einige Zeit im Wasserbade erwärmt, bis auch hier keine Gasentwickelung sich mehr bemerkbar macht:

$$\underset{\text{Eisen}}{Fe} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{2HCl} = \underset{\text{Eisenchlorür}}{FeCl^2} + \underset{\text{Wasserstoff}}{H^2}$$

Die auf diese Weise erhaltene Eisenchlorürlösung ist durch ein mit Salzsäure befeuchtetes Filter zu filtriren, der Rückstand im Kolben und im Filter mit wenig heissem Wasser nachzuspülen und die gesammte Flüssigkeit auf 200 Thle. mit Wasser zu verdünnen. Hierauf wird die Flüssigkeit in einem Kolben auf dem Wasserbade auf 60 bis 70^0 erwärmt und alsdann in dieselbe ein langsamer Strom von gewaschenem Chlorgase eingeleitet. Letzteres Gas ist entweder aus Braunstein und Salzsäure oder geeigneter aus dichromsaurem Kalium und Salzsäure (s. S. 160) zu entwickeln. Anstatt die Eisenchlorürlösung in einem Kolben im Wasserbade zu erwärmen, kann man dieselbe bei grösseren Quantitäten auch in mehrere, mit einander verbundene, Woulff'sche Flaschen giessen und letztere in einem geeigneten Gefässe mit heissem Wasser umgeben, um auf diese Weise die Eisenlösung auf eine Temperatur von 60 bis 70^0 zu bringen. (Fig. 69.) Das Einleiten von Chlorgas ist so lange fortzusetzen, bis eine herausgenommene, mit etwas Wasser verdünnte Probe auf Zusatz einer frisch bereiteten Auflösung von rothem Blutlaugensalze keine Blaufärbung mehr zeigt. Ist schliesslich alles Eisenchlorür in Eisenchlorid verwandelt:

$$2FeCl^2 + 2Cl = Fe^2Cl^6,$$

so giesst man die Flüssigkeit in eine Porcellanschale und dampft dieselbe im Wasserbade bis auf 100 Thle. ein, um sie alsdann nach dem Erkalten bis zum specifischen Gewicht 1,463 bis 1,465 mit Wasser zu verdünnen.

Da aus 2 At. Eisen (112 Gew.-Thln.) ein Molecül wasserfreies Eisenchlorid (325 Gew.-Thle.) erzeugt wird, so werden die angewendeten 16 Thle. Eisen der Theorie nach 46,4 Thle. wasserfreies Eisenchlorid: Fe^2Cl^6, entsprechend 106,6 Thln. einer Lösung von 43,5 Proc., liefern:

$$112 : 325 = 16 : x; \quad x = 46{,}4$$
$$43{,}5 : 100 = 46{,}4 : x; \quad x = 106{,}6.$$

2) Die aus 20 Thln. Eisendrehspänen in der oben beschriebenen Weise bereitete Eisenchlorürlösung wird in einer tarirten, kaum zur Hälfte davon angefüllten Porcellanschale mit 40 Thln. officineller reiner Salzsäure (v. 25 Proc. HCl) versetzt, auf einem Drahtnetze oder im Sandbade bis nahezu zum Kochen erhitzt, und hierzu in kleinen Portionen 20 Thle. officineller reiner Salpetersäure (v. 30 Proc. HNO^3) oder so viel von letzterer zugefügt, bis nach dem Kochen alles Eisenchlorür in Eisenchlorid verwandelt ist:

$6FeCl^2$	+	$6HCl$	+	$2HNO^3$	=	$3Fe^2Cl^6$	+	$4H^2O$	+	$2NO$
Eisenchlorür		Chlorwasserstoff		Salpetersäure		Eisenchlorid		Wasser		Stickoxyd

Die vollständige Ueberführung des Eisenchlorürs in Eisenchlorid durch die zugesetzte Salpetersäure macht sich durch einen Uebergang der zunächst entstehenden schwarzbraunen Färbung — Lösung von Stickoxyd in Eisenchlorür — in eine rein rothbraune bemerkbar, eine Veränderung, welche von lebhaftem Aufschäumen und reichlicher Entwickelung rother Dämpfe begleitet ist.

Die Abwesenheit von Eisenchlorür giebt sich ferner zu erkennen an der nicht mehr eintretenden Blaufärbung, welche ein Zusatz von frisch bereiteter rother Blutlaugensalzlösung anderenfalls in einer Probe der mit der 10 bis 20-fachen Menge Wassers verdünnten Flüssigkeit hervorrufen würde. Ist die Oxydation vollendet, so fügt man noch 5 bis 6 Thle. reiner Salzsäure zu und verdampft die Flüssigkeit unter zeitweiligem Umrühren mit einem Porcellanspatel — nicht Eisenspatel — im Wasserbade bis zur Syrupsconsistenz. War bei der Ueberführung des Eisenchlorürs in Eisenchlorid ein erheblicher Ueberschuss von Salpetersäure vermieden, bei Anwendung obiger Mengenverhältnisse ungefähr nur 20 Thle. davon angewendet worden, so entweichen die letzten Antheile der Salpetersäure schon bei dem einmaligen Eindampfen der Eisenlösung zur Syrupsconsistenz. Sollte dagegen in der eingedampften Flüssigkeit noch Salpetersäure vorhanden sein (bezüglich der Prüfung hierauf s. unten), so fügt man abermals 5 bis 6 Thle. reiner Salzsäure (v. 25 Proc. HCl) zu der mit einem gleichen Volum Wassers verdünnten Eisenchloridlösung, und dampft dieselbe nochmals im Wasserbade zur Syrupsconsistenz ein, um schliesslich den Rückstand mit Wasser aufzunehmen und bis zum specifischen Gewichte 1,463 bis 1,465 zu verdünnen. 20 Thle. angewendetes Eisen werden der Theorie nach 58,03 Thle. wasserfreies Eisenchlorid: Fe^2Cl^6, entsprechend 133,4 Thln. einer Lösung von 43,5 Proc., liefern:

$$2\,Fe : Fe^2Cl^6$$
$$112 : 325 = 20 : x; \quad x = 58{,}03.$$
$$43{,}5 : 100 = 58{,}03 : x; \quad x = 133{,}4.$$

In praxi beträgt die Ausbeute nach 1) und 2) etwas weniger (vgl. S. 591).

Eigenschaften. Die nach der Pharm. germ. officinelle Eisenchloridflüssigkeit bildet eine sauer reagirende, klare, gelbbraune Flüssig-

keit von stark adstringirendem Geschmacke. Das specifische Gewicht derselben beträgt bei 15° 1,463 bis 1,465, entsprechend einem Gehalte von 15 Proc. Eisen, oder 43,5 Proc. wasserfreiem Eisenchlorid: Fe^2Cl^6, oder 72,4 Proc. krystallisirtem Eisenchlorid: $Fe^2Cl^6 + 12 H^2O$ [1]).

Die wässerige Auflösung des Eisenchlorids ist von keiner allzugrossen Beständigkeit, indem sie unter verschiedenen Umständen sich mit Leichtigkeit zersetzt. Schon beim jedesmaligen Eindampfen verliert dieselbe unter Bildung von basischem Eisenchlorid — Eisenoxychlorid — etwas Salzsäure. Letztere Zersetzung tritt hauptsächlich dann ein, wenn möglichst neutrale concentrirte Lösungen nahezu zur Trockne verdampft werden. Auch durch Erwärmung erleidet die wässerige Lösung des Eisenchlorids eine Zersetzung, die in concentrirterem Zustande erst bei höherer, in verdünnterem Zustande schon bei niedrigerer Temperatur sich vollzieht. Als Spaltungsproducte werden hierbei lösliches (*colloidales*) Eisenhydroxyd und Salzsäure gebildet. Enthält die Eisenchloridlösung mehr als 4 Proc. Fe^2Cl^6, so tritt eine derartige Zerlegung erst über 100° ein. Letztere macht sich durch das Auftreten einer dunkleren Färbung bemerkbar. Diese dunkleren Farbentöne verschwinden wieder, wenn die Eisenlösung erkaltet, indem hierbei eine Wiedervereinigung des gebildeten löslichen Eisenhydroxyds mit der abgespaltenen Salzsäure zu Eisenchlorid stattfindet. Eisenchloridlösungen, welche weniger als 4 Proc. Fe^2Cl^6 enthalten, erleiden schon unterhalb des Siedepunktes eine derartige Zersetzung. In letzterem Falle bleibt die durch die Erwärmung hervorgerufene dunklere Färbung auch in der Kälte längere Zeit bestehen, ja sie wird sogar eine dauernde, wenn die Menge des gelösten Eisenchlorids weniger als 1 Proc. betrug.

Setzt man die wässerige Eisenchloridlösung der Einwirkung des Lichtes aus, so wird ein Theil des gelösten Salzes in Eisenchlorür und freies Chlor, welches seinerseits wieder zerlegend auf das Wasser einwirkt, gespalten:

$$a)\quad Fe^2Cl^6 = 2\,FeCl^2 + 2\,Cl.$$
$$b)\quad H^2O + 2\,Cl = 2\,HCl + O.$$

Eine ähnliche Zersetzung veranlassen verschiedene anorganische und organische Körper, wenn sie mit Eisenchloridlösung in Berührung gebracht werden. Namentlich wird dasselbe durch viele Metalle zu Eisenchlorür reducirt, wie z. B. durch Eisen, Kupfer, Silber, Zink, Cadmium Blei, Quecksilber, Arsen, Antimon, Zinn, ja sogar durch Platin und Gold

Fügt man zu der wässerigen Eisenchloridlösung frisch gefällte Eisenhydroxyd, so wird dasselbe in reichlicher Menge zu einer dunkel rothen Flüssigkeit gelöst, welche je nach den angewendeten Mengen

---

[1]) Die Angabe der Pharm. germ. bezüglich des Eisengehaltes ist eine irthümliche. Ein *Liquor ferri sesquichlorati* von 15 Proc. Eisengehalt oder vo 43,5 Proc. Fe^2Cl^6 hat nur ein specifisches Gewicht von 1,463 bis 1,465 be 15° C und nicht 1,480 bis 1,484, welches einem Gehalte von 15,5 Proc. Eise oder 45 Proc. Fe^2Cl^6 entspricht.

verhältnissen Eisenoxychloride von verschiedener Zusammensetzung enthält. Auf diese Weise gelingt es, 10 bis 20 Molecüle Eisenhydroxyd mit einem Molecüle Eisenchlorid zu verbinden.

Die Auflösungen dieser Oxychloride mischen sich mit Wasser und wenig Alkohol, ohne eine Trübung von ausgeschiedenem Eisenhydroxyd zu erleiden, dagegen wird letzteres durch Zusatz gesättigter Salzlösungen abgeschieden. Enthält das Oxychlorid auf 1 Mol. Fe^2Cl^6 weniger als 10 Mol. $Fe^2(OH)^6$, so lässt sich die Lösung desselben bei 40^0 eintrocknen, ohne dass es seine Löslichkeit verliert.

Tropft man Ammoniakflüssigkeit oder Kali- oder Natronlauge zu Eisenchloridlösung, so löst sich das anfänglich ausgeschiedene Eisenhydroxyd allmälig wieder auf, und es resultirt eine tief roth gefärbte Lösung, welche ebenfalls Eisenoxychlorid enthält.

Die Eisenchloridlösung ist in mit Glasstopfen verschlossenen Gläsern im Dunkeln aufzubewahren, da durch die Einwirkung des Lichtes das Eisenchlorid theilweise in Eisenchlorür übergeführt wird.

Prüfung. Die Reinheit des Eisenchlorids ergiebt sich zunächst durch die in Vorstehendem namhaft gemachten Merkmale. Weiter werde dasselbe in folgender Weise noch darauf geprüft:

1) Die Eisenchloridlösung rieche beim Oeffnen der Gefässe, welche dieselbe enthalten, durchaus nicht nach freiem Chlor. Die Anwesenheit desselben lässt sich weiter durch die Blaufärbung erkennen, welche ein mit Jodkaliumstärkekleister befeuchtetes Papier erleidet, wenn man dasselbe über die Eisenlösung hält.

2) Es sei keine allzugrosse Menge von freier Salzsäure vorhanden. Dieselbe wird erkannt, wenn man auf einer Glasplatte einige Tropfen der zu prüfenden Eisenlösung ausbreitet, und einen mit Ammoniaklösung benetzten Glasstab darüber hält. Bei ungehörigem Salzsäuregehalte lagern sich augenblicklich dicke Salmiaknebel auf die Flüssigkeit (Biltz).

3) Mit dem 4 fachen Volum Alkohols gemischt und einige Zeit bei Seite gestellt, bleibe die Eisenlösung klar und durchsichtig: Eisenoxychlorid.

4) Die mit dem 20 fachen Volum Wassers verdünnte und alsdann mit einigen Tropfen einer frisch bereiteten Lösung von Ferridcyankalium versetzte Eisenlösung zeige keine Blaufärbung: Eisenchlorür.

5) Salpetersäure. 10 Tropfen der zu prüfenden Eisenlösung werden mit dem 10 fachen Volum concentrirter Schwefelsäure in einem Reagenzglase gemischt und alsdann die Mischung mit einem gleichen Volum Eisenvitriollösung (1 : 5) überschichtet. Es mache sich auch bei längerem Stehen keine braune Zone an der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten bemerkbar.

6) Einige Gramm des zu prüfenden Liquors werden nach der Verdünnung mit der 10 bis 15 fachen Menge Wassers mit soviel Ammoniak versetzt, dass die Flüssigkeit nach dem Umschütteln schwach alkalisch reagirt, und alsdann das Gemisch filtrirt. Ein Theil des Filtrates werde mit Salzsäure sauer gemacht und mit Chlorbaryumlösung versetzt; es entstehe auch nach längerer Zeit keine Trübung: Schwefelsäure. Ein anderer Theil des Filtrats werde mit Schwefelammonium auf Kupfer und Zink geprüft, ein dritter zur Trockne verdampft und der Rückstand gelinde geglüht, um etwa vorhandene feuerbeständige Salze zu ermitteln.

Gehalt der Eisenchloridlösung an Fe^2Cl^6 und $Fe^2Cl^6 + 12H^2O$ bei verschiedenen specifischen Gewichten nach H. Hager; Temperatur 17,5° C.

Specifisches Gewicht	Procente Fe^2Cl^6	Procente $Fe^2Cl^6 + 12H^2O$	Specifisches Gewicht	Procente Fe^2Cl^6	Procente $Fe^2Cl^6 + 12H^2O$	Specifisches Gewicht	Procente Fe^2Cl^6	Procente $Fe^2Cl^6 + 12H^2O$
1,256	27	44,9	1,364	36	59,9	1,481	45	74,9
1,268	28	46,6	1,376	37	61,5	1,494	46	76,5
1,280	29	48,2	1,389	38	63,2	1,507	47	78,2
1,292	30	49,9	1,403	39	64,9	1,520	48	79,9
1,304	31	51,6	1,415	40	66,6	1,533	49	81,5
1,316	32	53,2	1,428	41	68,3	1,547	50	83,2
1,328	33	54,9	1,441	42	69,9			
1,340	34	56,6	1,454	43	71,6			
1,352	35	58,2	1,469	44	73,2			

Tinctura ferri chlorati aetherea.

Syn.: *Spiritus ferri chlorati aethereus, Liquor anodinus martiatus, tinctura tonico-nervina Bestuscheffii.*

Unter obigen Namen ist eine Lösung von Eisenchlorür und Eisenchlorid in Aetherweingeist im Gebrauche. Dieselbe wird erhalten, indem man ein Gemisch aus 1 Thl. flüssigem Eisenchlorid und 14 Thln. Aetherweingeist — 1 Thl. Aether, 3 Thle. Weingeist — in gut verschlossenen cylindrischen Flaschen zunächst so lange dem Sonnenlicht aussetzt, bis die braungelbe Farbe gänzlich verschwunden ist. Alsdann wird die Flüssigkeit unter zeitweiligem Oeffnen der Gefässe an einem schattigen Orte so lange bei Seite gestellt, bis sie wieder eine bräunlichgelbe Farbe angenommen hat.

Durch das Sonnenlicht wird das Eisenchlorid in Eisenchlorür und freies Chlor zerlegt, welches seinerseits auf einen Theil des Aethers und Alkohols zersetzend einwirkt. Wird die entfärbte Tinctur alsdann bei Luftzutritt einige Zeit im Dunkeln aufbewahrt, so nimmt sie wieder eine dunklere Farbe an, indem durch Aufnahme von Sauerstoff Eisenoxychlorid gebildet wird.

Das Eisenchlorid verbindet sich mit vielen anderen Chlorverbindungen zu krystallisirbaren Doppelsalzen, so z. B. mit Chlorkalium zu Eisenchloridchlorkalium: $Fe^2Cl^6 + 4KCl + 2H^2O$, mit Chlorammonium zu Eisenchloridchlorammonium: $Fe^2Cl^6 + 4NH^4Cl + 2H^2O$ etc.

Der nach der Vorschrift der Pharm. germ. bereitete Eisensalmiak ist ein Gemisch aus Chlorammonium und Eisenchlorid, welches wohl kaum etwas von obiger Verbindung enthält.

Eisensalmiak.

Syn.: *Ammonium chloratum ferratum, ammonium hydrochloratum ferratum, ammonium muriaticum martiatum, flores salis ammoniaci martiales.*

Darstellung. Eine Lösung von 16 Thln. Chlorammonium in 32 Thln. Wasser, versetzt mit 3 Thln. Eisenchloridlösung vom specifischen Gewichte 1,463 bis 1,465, wird unter beständigem Umrühren im Wasserbade zur Trockne abgedampft, die rückständige Masse zerrieben und vor Licht geschützt aufbewahrt.

Der so bereitete Eisensalmiak bildet ein pomeranzengelbes, an der Luft feucht werdendes, in Wasser gänzlich lösliches Pulver, welches 2,5 Proc. Eisen oder 7,25 Proc. wasserfreies Eisenchlorid enthält. Dasselbe Präparat dürfte sich einfacher durch Zusammenreiben von trockenem Salmiak mit Eisenchlorid und Austrocknen des Gemisches im Wasserbade bereiten lassen.

Der Eisensalmiak enthält stets grössere oder geringere Mengen von Eisenchlorür, zuweilen auch Eisenoxychlorid, Körper, welche bei dem Verdampfen der Lösung gebildet werden.

Die Verbindungen des Eisens mit dem Brom, das Eisenbromür: $FeBr^2$ und das Eisenbromid: Fe^2Br^6, gleichen vollständig den Chlorverbindungen desselben.

Das Eisenbromür wird wie das Eisenjodür durch Zusammenbringen von Eisen (3 Thle.), Wasser (10 Thle.) und Brom (6 Thle.) bereitet.

Von den Verbindungen des Eisens mit Jod ist bisher nur eine im festen Zustande bekannt, nämlich das Eisenjodür: FeJ^2; das Eisenjodid: Fe^2J^6, scheint nur in Lösung, nicht aber im festen Zustande existiren zu können.

Eisenjodür: FeJ^2.

(Fe: 18,06, J: 81,94.)

Das wasserfreie Eisenjodür wird bereitet, indem man fein vertheiltes Eisen in einem Porcellantiegel erhitzt, und demselben zunächst kleine Mengen, schliesslich einen Ueberschuss von Jod zusetzt. Die geschmol-

zene Masse ist dann noch so lange zu erhitzen, bis keine Joddämpfe mehr entweichen. Das wasserfreie Eisenjodür bildet auf diese Weise bereitet eine grünlich-weisse, blätterige Masse, welche in Wasser sehr leicht löslich ist. Aus wässeriger Lösung, welche durch Digeriren von Eisen, Wasser und Jod leicht erhalten wird, krystallisirt das Eisenjodür in hellgrünen Krystallen von der Formel $FeJ^2 + 4H^2O$.

Sowohl das wasserfreie, als auch das krystallisirte und das in Wasser gelöste Eisenjodür besitzt nur eine sehr geringe Beständigkeit, indem es an der Luft sich schnell unter Bildung von basischem Oxydsalz oxydirt.

Die Pharm. germ. lässt das Eisenjodür wegen seiner geringen Haltbarkeit nur in Gestalt einer ex tempore bereiteten wässerigen Lösung oder verrieben mit Milchzucker, oder gelöst in Zuckersyrup zur Anwendung bringen.

Behufs Darstellung der wässerigen Eisenjodürlösung übergiesst man in einem Kölbchen 3 Thle. Eisenpulver mit 10 Thln. destillirten Wassers und trägt in kleinen Portionen, unter Umschwenken der Mischung, 8 Thle. Jod in dieselbe ein. Durch gelindes Erwärmen vollzieht sich die Verbindung des Jods mit dem Eisen mit grosser Leichtigkeit. Die Einwirkung ist beendet, sobald die anfänglich rothbraune Färbung in eine blassgrüne übergegangen ist. Hierauf filtrirt man die auf diese Weise erhaltene Lösung schnell durch ein kleines, mit Wasser befeuchtetes Filter, wäscht das rückständige Eisenpulver nebst Filter mit wenig Wasser nach und verdünnt die Lösung nach Bedarf.

Fe	+	J^2	=	FeJ^2
Eisen		Jod		Eisenjodür
(56)		(254)		(310)

Da nach vorstehender Gleichung 254 Thle. Jod 310 Thle. Eisenjodür liefern, so wird die Menge des Eisenjodürs, welches aus den angewendeten 8 Thln. Jod gebildet worden ist, bei sorgfältigem Nachspülen des Eisenrückstandes und des Filters, 9,76 Thle. betragen:

$$254 : 310 = 8 : x; \quad x = 9{,}76.$$

Soll das Eisenjodür für Pillenmassen Verwendung finden, so sind 2 Thle. Eisenpulver nur mit 6 Thln. Wassers anzureiben und dieser Mischung alsdann allmälig 8 Thle. Jod zuzufügen — entsprechend 9,76 Thln. FeJ^2. 10 Thle. Eisenjodür erfordern 8,2 Thle. Jod auf 2 bis 3 Thle. Eisen.

Zuckerhaltiges Jodeisen.

Ferrum jodatum saccharatum Pharm. germ.

Die aus 8 Thln. Jod, 3 Thln. Eisen und 10 Thln. Wasser in obiger Weise bereitete Eisenjodürlösung werde nach dem Nachspülen des Kolbens und des Filters in einer Porcellanschale, oder besser in einer blanken eisernen Schale, unter stetem Umrühren mit einem eisernen Spatel, schnell so weit eingedampft, bis ein herausgenommener Tropfen beim Erkalten erstarrt. Hierauf lasse man erkalten und mische die fein zerriebene Masse innig mit 40 Thln. Milchzucker. Das auf diese Weise bereitete, circa 19,5 Proc. Eisenjodür: FeJ^2, enthaltende, gelblich-weisse Pulver werde in kleinen, wohl verschlossenen Gefässen aufbewahrt.

Bei der leichten Zersetzbarkeit des Eisenjodürs ist es zu vermeiden, die Lösung desselben mit dem Milchzucker, der hierbei leicht kleine Mengen von Schleimsäure liefert, einzudampfen.

Eisenjodürsyrup.

Syrupus ferri jodati Pharm. germ.

Die aus 4 Thln. Jod, 1,5 Thln. Eisen und 5 Thln. Wasser bereitete Eisenjodürlösung werde durch ein möglichst kleines Filter in 90 Thle. Zuckersyrup (*Syrupus simplex Pharm. germ.*), welcher zuvor auf 80 Thle. eingedampft und auf etwa 25 bis 30^0 abgekühlt worden war, filtrirt. Kölbchen und Filter sind mit so viel Wasser in kleinen Portionen nachzuspülen, dass die gesammte Flüssigkeit 100 Thle. beträgt.

Der auf diese Weise bereitete Syrup ist in frisch bereitetem Zustande nahezu farblos. Er enthält 4,88 Proc. Eisenjodür: FeJ^2. Man bewahre ihn geschützt vor Licht in kleinen, vollständig angefüllten, gut verschlossenen Gefässen auf.

b. Sauerstoff- und Sauerstoff-Wasserstoffverbindungen des Eisens.

Das Eisen verbindet sich mit dem Sauerstoff in drei verschiedenen Verhältnissen, nämlich:

FeO : Eisenoxydul,
Fe^2O^3 : Eisenoxyd,
Fe^3O^4 : Eisenoxyduloxyd.

Eisenoxydul, Ferrooxyd: FeO. Das Eisenoxydul ist wegen seiner grossen Verwandtschaft zum Sauerstoff bisher nicht in reinem Zustande erhalten worden. Es entsteht als schwarzes glänzendes Pulver beim Ueberleiten eines durch Zersetzung von Oxalsäure mittelst Schwefelsäure erzeugten Gemisches von Kohlensäureanhydrid und Kohlenoxyd, über rothglühendes Eisenoxyd.

Von Salzsäure und von Salpetersäure wird das Eisenoxydul leicht gelöst. An der Luft erhitzt, verwandelt es sich zunächst in Eisenoxyduloxyd, schliesslich in Eisenoxyd.

Eisenhydroxydul, Ferrohydroxyd, Eisenoxydulhydrat: $Fe(OH)^2$. Diese, dem Eisenoxydul entsprechende Hydroverbindung wird als ein weisser flockiger Niederschlag erhalten beim Vermischen luftfreier Eisenoxydulsalzlösungen mit ausgekochter Kali- oder Natronlauge. Das Eisenhydroxydul besitzt eine grosse Neigung sich höher zu oxydiren und geht daher die weisse Farbe desselben bei Berührung mit der Luft bald in eine schmutzig-grüne von Eisenhydroxyduloxyd, und schliesslich in eine rothbraune von Eisenhydroxyd über. In Wasser, welches Ammoniaksalze enthält, ist das Eisenhydroxydul etwas löslich und wird es daher aus Lösungen, welche Ammoniaksalze enthalten, durch Ammoniak nur unvollständig gefällt.

Eisenoxyd: Fe^2O^3.

(Fe: 70,0, O: 30,0.)

Syn.: *Ferrum oxydatum rubrum*, *crocus martis adstringens*, Ferrioxyd.

Geschichtliches. Von den Sauerstoffverbindungen des Eisens scheint der Eisenrost und der Eisenhammerschlag schon im Alterthume gekannt und arzneilich angewendet zu sein. Das rothe Eisenoxyd findet unter dem Namen *Crocus martis* bereits in den Schriften Geber's im 8. Jahrhundert Erwähnung. Die Verschiedenheit des Eisenoxyds und des Eisenoxyduls wurde durch Scheele, 1777, und später besonders durch Proust, 1807, nachgewiesen. Die gegenwärtigen Ansichten über die Natur der Sauerstoffverbindungen des Eisens rühren hauptsächlich von Berzelius her.

Vorkommen. Das Eisenoxyd findet sich in der Natur als Eisenglanz in metallglänzenden Krystallen des hexagonalen Systems; als Eisenglimmer in dünnen rothbraunen Blättchen oder in fein blätterigen Massen; als Rotheisenstein in traubig-krystallinischen, rothen oder stahlgrauen Massen mit faserigem oder dichtem Gefüge.

Darstellung. In amorphem Zustande — *Ferrum oxydatum rubrum* — wird das Eisenoxyd als ein mehr oder minder dunkel rothbraunes Pulver durch Glühen von Eisenhydroxyd (*Ferrum oxydatum fuscum*) erhalten. In krystallisirtem Zustande lässt sich dasselbe durch Glühen eines Gemenges aus wasserfreiem Eisenvitriol und Kochsalz, und Auslaugen der Masse mit Wasser, sowie durch Ueberleiten eines langsamen Stromes von Chlorwasserstoff über das amorphe, rothglühende Oxyd, künstlich bereiten.

Das natürliche Eisenoxyd erleidet ebenso wenig wie das künstliche beim Glühen eine Veränderung. In Wasser ist das Eisenoxyd unlöslich. Auch von Säuren wird das natürliche und das stark geglühte künstliche Oxyd nur sehr langsam gelöst.

Das specifische Gewicht des Eisenglanzes beträgt 5,19 bis 5,23, das des Rotheisensteins höchstens 4,7. Das specifische Gewicht des künstlichen Eisenoxyds ist nach dem Glühen im Kohlenfeuer als 5,04 ermittelt worden.

Als Blutstein, *Lapis haematitis*, findet ein natürliches Eisenoxyd von besonders spiessig-faserigem Gefüge in fingerlangen Stücken zum Zeichnen auf Stein, Eisen etc. Verwendung.

Als Colcothar, *Caput mortuum*, Todtenkopf, englisch-Roth, wird der rothbraune, aus unreinem Eisenoxyd bestehende Rückstand von der Fabrikation der rauchenden Schwefelsäure (s. S. 152) zum Poliren, auch wohl als Malerfarbe verwendet.

Eisenhydroxyd: $Fe^2(OH)^6$.

Syn.: *Ferrum oxydatum hydratum, Ferrum hydricum,* Eisenoxydhydrat, Ferrihydroxyd.

Das Eisenhydroxyd findet sich in der Natur als Limnit. Künstlich wird dasselbe als ein voluminöser, rothbrauner Niederschlag durch Fällung eines löslichen Eisenoxydsalzes mit überschüssigem Ammoniak erhalten. Befreit man das auf diese Weise gewonnene Eisenhydroxyd durch Auswaschen von den beigemengten Salzen, so erhält man es nach dem Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur als eine amorphe, rothbraune, in Säuren leicht lösliche, in Wasser und in Aetzalkalien unlösliche Masse. Trocknet man das Eisenhydroxyd bei höherer Temperatur, oder kocht man dasselbe im frisch gefällten Zustande längere Zeit mit Wasser, so wird es dichter und nimmt eine dunklere Farbe an, indem es in wasserärmere Verbindungen übergeht. Eine ähnliche Veränderung vollzieht sich auch, wenn man das frisch gefällte Hydroxyd längere Zeit unter Wasser aufbewahrt (s. unter *Ferrum hydricum in aqua*). Derartige wasserärmere Eisenhydroxyde finden sich in der Natur als geschätzte Eisenmineralien in verschiedener Zusammensetzung. Die wichtigeren sind: Brauneisenstein: $Fe^4O^3(OH)^6 = 2Fe^2O^3 + 3H^2O$; Nadeleisenstein oder Göthit: $H^2Fe^2O^4 = Fe^2O^3 + H^2O$; Gelbeisenstein — im unreinen Zustande im Wiesen- und Raseneisenstein enthalten — $Fe^2O(OH)^4 = Fe^2O^3 + 2H^2O$. Auch in dem Eisenroste sind derartige wasserärmere Eisenhydroxyde enthalten.

Eine Lösung von Eisenchlorid oder salpetersaurem Eisenoxyd löst reichliche Mengen von frisch gefälltem Eisenhydroxyd auf (s. unter Eisenchlorid). Unterwirft man eine derartige Lösung der Dialyse, so diffundiren die Salze und die etwa beigemengte freie Säure, während in dem Dialysator ein in Wasser lösliches Eisenhydroxyd (colloidales Eisenhydroxyd) als eine dunkelrothe Flüssigkeit zurückbleibt. Bei längerer Aufbewahrung, ebenso durch Zusatz kleiner Mengen von Salzen, von Säuren oder von ätzenden Alkalien scheidet sich aus dieser Lösung gallertartiges, unlösliches Eisenhydroxyd ab (vergl. *Ferrum oxydatum solubile dialysatum*). Das Eisenhydroxyd findet sowohl in unlöslicher Gestalt: *Ferrum oxydatum hydricum in aqua* und *Ferrum oxydatum fuscum* —, als auch in löslicher Form: *Ferrum oxydatum solubile seu dialysatum* — eine arzneiliche Anwendung.

Ferrum oxydatum hydricum in aqua.

Syn.: *Antidotum arsenici,* Arsengegengift.

Darstellung. 1) 60 Thle. schwefelsaure Eisenoxydlösung vom specifischen Gewichte 1,317 bis 1,319 (*Liquor ferri sulfurici oxydati Pharm. germ.* mit

einem Gehalte von 8 Proc. Eisen) werden mit 120 Thln. Wassers verdünnt und alsdann unter starkem Umrühren in Magnesiamilch gegossen, welche man aus 7 Thln. gebrannter Magnesia und 120 Thln. Wasser bereitet hat. Die Mischung werde hierauf noch so lange gerührt oder geschüttelt, bis ein gleichmässiger brauner Brei entstanden ist:

$Fe^2(SO^4)^3$	+	$3MgO$	+	$3H^2O$	=	$Fe^2(OH)^6$	+	$3MgSO^4$
Schwefelsaures Eisenoxyd		Magnesiumoxyd		Wasser		Eisenhydroxyd		Schwefelsaures Magnesium

2) 30 Thle. Eisenchloridlösung vom specifischen Gewichte 1,463 bis 1,465 (*Liquor ferri sesquichlorati Pharm. germ.* mit einem Gehalte von 15 Proc. Eisen) werden mit 130 Thln. Wasser verdünnt und das Gemisch in Magnesiamilch, bereitet aus 7 Thln. gebrannter Magnesia und 133 Thln. Wasser, gegossen:

Fe^2Cl^6	+	$3MgO$	+	$3H^2O$	=	$Fe^2(OH)^6$	+	$3MgCl^2$
Eisenchlorid		Magnesiumoxyd		Wasser		Eisenhydroxyd		Chlormagnesium

Das in vorstehender Weise bereitete, mit Magnesiumsalzen gemischte Eisenhydroxyd findet eine Anwendung als Gegengift bei Vergiftungen mit Arsenigsäureanhydrid, indem es letzteres in unlösliches, basisch arsenigsaures Eisenoxyd verwandelt. Zu diesem Behufe ist es jedoch erforderlich, dass das Präparat in frisch bereitetem Zustande angewendet werde, da dasselbe bei längerer Aufbewahrung, in Folge der Bildung von wasserärmerem Eisenhydroxyd, dichter wird, und auf diese Weise seine Wirksamkeit mehr oder minder einbüsst. Da sich diese Veränderungen, welche die Wirksamkeit des *Ferrum hydricum in aqua* beeinträchtigen, der Beobachtung leicht entziehen, so ist dasselbe in den seltenen Fällen, wo es zur Anwendung kommen soll, erst frisch zu bereiten, indem man entsprechende Mengen von verdünnter Eisenlösung und Magnesiamilch vorräthig hält, und dieselben erst vor dem Gebrauche mit einander mischt.

Ferrum oxydatum fuscum.

Syn.: *Ferrum oxydatum hydratum siccum, ferrum hydricum,* Eisenhydroxyd.

Darstellung. 100 Thle. schwefelsaure Eisenoxydlösung vom specifischen Gewichte 1,317 bis 1,319 (*Liquor ferri sulfurici oxydati Pharm. germ.* mit einem Gehalte von 8 Proc. Eisen) werden nach dem Verdünnen mit 500 Thln. destillirten Wassers unter Umrühren in einem dünnen Strahle in ein kaltes Gemisch aus 80 Thln. 10-procentiger Ammoniakflüssigkeit und 200 Thln. Wasser gegossen. Das Ammoniak muss nach der vollständigen Mischung der beiden Lösungen ein wenig vorwalten, anderenfalls ist noch eine kleine Menge davon, nach vorhergegangener Verdünnung, zuzusetzen:

$Fe^2(SO^4)^3$	+	$6NH^4OH$	=	$Fe^2(OH)^6$	+	$3(NH^4)^2SO^4$
Schwefelsaures Eisenoxyd		Ammoniumhydroxyd		Eisenhydroxyd		Schwefelsaures Ammonium

Bei Darstellung grösserer Mengen von Eisenhydroxyd dürfte es sich empfehlen, nicht die fertige schwefelsaure Eisenoxydlösung anzuwenden, sondern

dieselbe zu diesem Behufe erst zu bereiten. Letzteres kann in folgender Weise geschehen: 40 Thle. krystallisirtes schwefelsaures Eisenoxydul werden in 40 Thln. heissen Wassers, dem $7\frac{1}{2}$ Thle. reiner concentrirter Schwefelsäure zugefügt sind, gelöst und die Lösung in einer geräumigen Porcellanschale nahe zum Kochen erhitzt. Zu der heissen Mischung fügt man alsdann in kleinen Portionen 12 Thle. reiner officineller Salpetersäure (v. 30 Proc. HNO^3) oder soviel, dass alles Eisenoxydulsalz in Eisenoxydsalz verwandelt wird, mithin eine Probe der Lösung, nach genügender Verdünnung mit Wasser, auf Zusatz einiger Tropfen einer frisch bereiteten Ferridcyankaliumlösung nicht mehr blau gefärbt wird (s. schwefelsaures Eisenoxyd):

$6FeSO^4$	+	$3H^2SO^4$	+	$2HNO^3$	=	$3Fe^2(SO^4)^3$	+	$4H^2O$	+	$2NO$
Schwefelsaures Eisenoxydul		Schwefelsäure		Salpetersäure		Schwefelsaures Eisenoxyd		Wasser		Stickoxyd

Nach vollzogener Oxydation werde die auf diese Weise bereitete schwefelsaure Eisenoxydlösung noch etwas eingedampft, um sie möglichst von Salpetersäure zu befreien, und hierauf mit destillirtem Wasser auf 600 Thle. verdünnt. Die erkaltete Eisenlösung ist alsdann, wie oben erörtert, in verdünnten Salmiakgeist zu giessen (80 Thle. Ammoniakflüssigkeit von 10 Proc. NH^3, 200 Thle. Wasser). Da 100 Thle. schwefelsaure Eisenoxydlösung vom specifischen Gewichte 1,317 bis 1,319 8 Thle. metallisches Eisen gelöst enthalten, und anderentheils 8 Thle. Eisen 40 Thln. krystallisirten schwefelsauren Eisenoxyduls entsprechen:

$$\underset{(56)}{Fe} : \underset{(278)}{FeSO^4 + 7H^2O} = 8 : x; \quad x = 39{,}7,$$

so sind die anzuwendenden Mengenverhältnisse in beiden Vorschriften die gleichen.

Wollte man auch die zur Bereitung der Eisenoxydlösung erforderlichen 40 Thle. schwefelsauren Eisenoxyduls ex tempore bereiten, so würde man nur 9 Thle. Eisendrehspäne (entsprechend 8 Thln. reinen Eisens) in 12,5 Thln. englischer Schwefelsäure (die man zuvor mit 50 Thln. Wassers verdünnt, und nach 24 stündigem Stehen von dem ausgeschiedenen schwefelsauren Blei abfiltrirt hatte) unter Erwärmen zu lösen haben. Die heiss filtrirte Eisenlösung ist dann, wie oben erörtert, nach Zusatz von $7\frac{1}{2}$ Thln. reiner concentrirter Schwefelsäure, mit Salpetersäure zu oxydiren.

Die Fällung der Eisenoxydsalzlösung durch Ammoniakflüssigkeit ist in der Weise zu vollziehen, dass man beide Lösungen im verdünnten Zustande und vollständig erkaltet zur Anwendung bringt. Ferner ist die Eisenlösung in die Ammoniakflüssigkeit hineinzugiessen, da umgekehrt leicht basisch schwefelsaures Eisenoxyd, welches durch Auswaschen nicht zu entfernen ist, gebildet wird. Nach vollzogener Fällung des Eisenhydroxydes lässt man dasselbe absetzen, trennt die überstehende Flüssigkeit möglichst davon durch Decantiren, und rührt hierauf den Niederschlag mit einer neuen Quantität destillirten Wassers an. Diese Operationen sind so lange fortzusetzen, bis das ablaufende Waschwasser auf Zusatz von Salzsäure enthaltender Chlorbaryumlösung nur noch eine schwache Reaction auf Schwefelsäure liefert. Alsdann sammele man den Niederschlag auf einem Colatorium oder auf einem Spitzbeutel, und wasche ihn nach dem Abtropfen noch so lange mit destillirtem Wasser aus, bis in der ablaufenden Flüssigkeit durchaus keine Schwefelsäure mehr nachzuweisen ist. Der Niederschlag werde sodann duch Pressen möglichst von Wasser befreit und schliesslich bei einer Temperatur von 25 bis 30^0 getrocknet.

Die Ausbeute an Eisenhydroxyd: $Fe^2(OH)^6$, beträgt theoretisch aus 100 Thln. schwefelsaurer Eisenoxydlösung, entsprechend einem Gehalte von 8 Thln. Eisen, 15,28 Thle.:

$$\underset{(112)}{2\,Fe} : \underset{(214)}{Fe^2(OH)^6} = 8 : x; \quad x = 15{,}28.$$

Eigenschaften. Das officinelle Eisenhydroxyd bildet ein rothbraunes, in Wasser unlösliches, neutral reagirendes Pulver, welches je nach der Temperatur, bei der es getrocknet worden ist, eine verschiedene Zusammensetzung bezüglich des Wassergehaltes besitzt. Ist das Präparat bei gewöhnlicher Temperatur oder einer 25 bis 30° nicht übersteigenden Temperatur getrocknet, so besteht es aus reinem Eisenhydroxyd: $Fe^2(OH)^6$. In dem Maasse, wie die zum Trocknen benutzte Temperatur steigt, verliert das Präparat an Wasser, indem ein Gemisch aus reinem Eisenhydroxyde und wasserärmeren, in verdünnter Salzsäure schwerer löslichen Eisenhydroxyden (s. oben) gebildet wird.

Bei der Bereitung und bei der Aufbewahrung nimmt das Eisenhydroxyd etwas Kohlensäure aus der Luft auf, und beobachtet man daher bei dem Auflösen desselben in Salzsäure eine schwache Gasentwickelung. Nicht selten hält das Eisenhydroxyd auch kleine Mengen von Ammoniaksalzen zurück.

Prüfung. Das officinelle Eisenhydroxyd sei in Salzsäure, die mit einem gleichen Volum Wassers verdünnt worden ist, leicht und vollständig ohne Aufbrausen in der Kälte löslich. Wasserärmeres Eisenhydroxyd löst sich in der Kälte nur sehr langsam auf. Die so erhaltene salzsaure Lösung zeige nach der Verdünnung mit der 20 fachen Menge Wassers auf Zusatz von frisch bereiteter Ferridcyankaliumlösung keine Blaufärbung: Eisenoxydulsalz. Durch Chlorbaryumlösung werde die verdünnte (1 : 20) salzsaure Lösung des Eisenhydroxyds gar nicht, oder doch nur sehr wenig getrübt: schwefelsaures Salz. Behufs Prüfung auf Oxydulgehalt ist jedoch die Lösung des Präparates nur in der Kälte vorzunehmen, da beim Auflösen desselben in der Wärme stets eine geringe Reduction stattfindet.

Chlorverbindungen. Die Lösung des Präparates in verdünnter Salpetersäure erleide nach der Verdünnung mit der 20 fachen Menge Wassers, auf Zusatz von salpetersaurer Silberlösung, keine oder doch nur eine sehr geringe Trübung.

Kupfer, Zink. Die salzsaure Lösung des Eisenhydroxyds werde mit überschüssigem Ammoniak gefällt und das Filtrat mit Schwefelammonium geprüft (s. Eisenpulver).

Ammoniaksalze. Erwärmt man 1 bis 2 g des zu prüfenden Präparates mit etwas Natronlauge, so mache sich kein Geruch nach Ammoniak bemerkbar.

Alkalisalze. 1 bis 2 g des zu untersuchenden Eisenhydroxyds koche man mit Wasser aus, filtrire die Flüssigkeit und dampfe dieselbe alsdann auf einem Uhrglase ein: es hinterbleibe hierbei kein oder doch nur ein sehr geringer Rückstand.

Lösliches Eisenhydroxyd.

Syn.: *Ferrum oxydatum dialysatum*, colloidales Eisenhydroxyd.

Geschichtliches. Das in Wasser lösliche oder sogenannte colloidale Eisenhydroxyd ist zuerst im Jahre 1861 von Graham durch Dialyse bereitet worden. In den Arzneischatz wurde dasselbe im Jahre 1867 durch Apotheker Wagner eingeführt.

Wie bereits S. 596 erwähnt, besitzt eine wässerige Lösung von Eisenchlorid die Fähigkeit, frisch gefälltes Eisenhydroxyd in grosser Menge aufzulösen. Dieselbe Eigenschaft hat die wässerige Lösung des salpetersauren Eisenoxyds. Unterwirft man eine derartige Lösung von Eisenhydroxyd der Dialyse (s. S. 28), so diffundirt alles Eisensalz in das den Dialysator umgebende Wasser, und es bleibt eine tief rothe Lösung von gelöstem, colloidalem Eisenhydroxyd in dem Dialysator zurück.

Anstatt frisch gefälltes Eisenhydroxyd in eine wässerige Lösung von Eisenchlorid oder von salpetersaurem Eisenoxyd einzutragen, kann man auch Eisenchloridlösung so lange mit Ammoniakflüssigkeit oder mit Kalioder Natronlauge versetzen, als das hierdurch ausgeschiedene Eisenhydroxyd beim Umschütteln der Mischung sich noch wieder auflöst, und dann die auf diese Weise erzielte klare Lösung der Dialyse unterwerfen.

Auch die wässerige Lösung des essigsauren Eisenoxyds kann, obschon sie nicht die Fähigkeit besitzt, Eisenhydroxyd zu lösen, zur Darstellung von löslichem Eisenhydroxyd verwendet werden, da sie in beträchtlicher Menge durch Diffusion auf dem Dialysator zersetzt wird.

Darstellung. Behufs Bereitung des löslichen Eisenhydroxyds verdünnt man wässerige Eisenchloridlösung vom specifischen Gewichte 1,463 bis 1,465 zunächst mit einem Viertel Volum destillirten Wassers, um alsdann 3 Vol. der auf diese Weise verdünnten Eisenlösung mit 1 Vol. Aetzammoniakflüssigkeit von 20 Proc. NH^3 Gehalt (specifisches Gewicht 0,92) zu mischen. Nach Verlauf von 1 bis 2 Stunden verwandelt sich die anfänglich trübe Mischung in eine vollkommen klare, braune Lösung von Eisenhydroxyd in Eisenchlorid (Eisenoxychlorid), welche alsdann der Dialyse unterworfen werden kann. Zu letzterem Zwecke giesst man die so erhaltene Eisenlösung in eine, mit verdünnter Pottaschelösung gereinigte thierische Blase, verschliesst dieselbe derartig mit Bindfaden, dass so wenig als möglich Luft mit eingeschlossen wird, und legt schliesslich die auf diese Weise gefüllte Blase in ein Gefäss mit Wasser. Das die Blase umgebende Wasser ist täglich zweimal zu erneuern, bis dasselbe keine bräunliche Färbung mehr annimmt und durch Zusatz von Silberlösung keine Trübung mehr erleidet. Anfänglich werde zu diesem Behufe gewöhnliches Wasser, schliesslich destillirtes Wasser angewendet.

Da die thierische Membran nur krystallisirbare Körper in das umgebende Wasser diffundiren lässt, nicht dagegen unkrystallisirbare Substanzen, so bleibt schliesslich in der Blase eine rothbraune Lösung von reinem, unkrystallisirbarem, colloidalem Eisenhydroxyd zurück, während das vorhandene Eisenchlorid

und das Chlorammonium allmälig vollständig in das dieselbe umgebende Wasser übergehen, und so leicht entfernt werden können.

Die schliesslich in der Blase zurückbleibende Eisenlösung ist dann mit destillirtem Wasser bis zu dem gewünschten Gehalte an Eisenhydroxyd zu verdünnen.

Eigenschaften. Die in vorstehender Weise gewonnene Lösung von löslichem, colloidalem Eisenhydroxyde bildet eine rothbraune, vollkommen klare Flüssigkeit von etwas herbem, nicht unangenehmem Geschmacke. Obschon eine derartige Eisenhydroxydlösung durch salpetersaure Silberlösung keine Trübung erleidet, so enthält dieselbe doch stets kleine Mengen von Chlorverbindungen, welche sich durch Dialyse nicht entfernen lassen.

Die Eisenhydroxydlösungen, welche sich durch Dialyse herstellen lassen, enthalten nur wenige Procente an Eisenhydroxyd, trotzdem besitzen sie eine tief rothe Färbung, so dass eine Lösung, welche etwa 1 Proc. Eisenhydroxyd enthält, noch die dunkelrothe Farbe des venösen Blutes zeigt. Eine derartige Eisenhydroxydlösung lässt sich zum Kochen erhitzen, ohne dass eine Trübung oder Abscheidung von gewöhnlichem, unlöslichem Eisenhydroxyd dadurch bewirkt wird. Bei mässiger Temperatur (40 bis 50^0) lässt sich sogar eine wässerige Eisenhydroxydlösung zur Trockne verdunsten, ohne dass der dabei verbleibende Rückstand die Löslichkeit verliert. Erwärmt man jedoch eine derartige Eisenlösung tagelang im Wasserbade, so geht allmälig das lösliche Eisenhydroxyd in die unlösliche, gewöhnliche Modification desselben über und scheidet sich in Folge dessen als Niederschlag ab.

Ein Zusatz von Alkohol, Zucker, Essigsäure bewirkt in der Eisenhydroxydlösung keine Fällung. Dagegen wird in Wasser unlösliches Eisenhydroxyd durch die meisten anorganischen und organischen Säuren, durch Ammoniak, die ätzenden und kohlensauren Alkalien, sowie die meisten der in Wasser löslichen Salze abgeschieden. Salpetersaure Silberlösung, ebenso Quecksilberchloridlösung, veranlassen keine Fällung.

Auf Zusatz von Gerbsäurelösung färbt sich die Auflösung des colloidalen Eisenhydroxyds nur braun, aber durchaus nicht schwarz, ebenso liefern auch die Lösungen von Schwefelcyankalium und von Ferrocyankalium nicht die für die Eisenoxydsalze charakteristischen Reactionen, sondern nur gelatinöse Fällungen. Schwefelammonium scheidet jedoch alles Eisen in Gestalt von schwarzem Schwefeleisen ab.

Um den Eisengehalt einer derartigen dialysirten Eisenhydroxydlösung zu bestimmen, erwärmt man ein genau abgewogenes Quantum derselben mit etwas Ammoniakflüssigkeit, und bringt alsdann das ausgeschiedene Eisenhydroxyd als Eisenoxyd: Fe^2O^3, wie S. 583 erörtert, zur Wägung.

Eisensaccharat.

Syn.: *Ferrum oxydatum saccharatum solubile*, Eisenzucker.

Geschichtliches. Das Eisensaccharat ist im Jahre 1868 gleichzeitig von Siebert und von Köhler und Hornemann dargestellt worden. Versetzt man die Auflösung eines Eisenoxydsalzes mit Zucker, Glycerin, Gummi, Weinsäure oder vielen anderen organischen, nicht flüchtigen Verbindungen, so wird das Eisen aus einer derartigen Flüssigkeit durch Ammoniakflüssigkeit, durch Kali- oder Natronlauge oder durch kohlensaure Alkalien nicht als Eisenhydroxyd abgeschieden, indem das Eisen mit jenen Körpern sich zu löslichen Verbindungen vereinigt, welche durch die meisten der gewöhnlichen Fällungsmittel keine Zerlegung erleiden Zu diesen in Wasser löslichen Verbindungen gehört auch das Eisensaccharat oder der sogenannte Eisenzucker.

Darstellung. In einer geräumigen Porcellanschale oder in einem andern geeigneten irdenen Gefässe übergiesst man 8 Thle. grob gepulvertes, krystallisirtes schwefelsaures Eisenoxydul mit soviel heissen Wassers, dass ein dünner Brei entsteht, dem man alsdann noch $1\frac{1}{2}$ Thle. concentrirter, englischer Schwefelsäure zufügt. Hierauf erhitzt man das Gemisch womöglich bis zum Kochen und setzt dann zu demselben soviel rohe Salpetersäure (etwa $1\frac{1}{2}$ Thle.), als zur vollkommenen Ueberführung des schwefelsauren Eisenoxyduls in schwefelsaures Eisenoxyd erforderlich ist (vgl. die Darstellung von *Liqu. ferri sulfur. oxyd.*, S. 621).

Nachdem man sich von der Abwesenheit des schwefelsauren Eisenoxyduls überzeugt hat (s. S. 621), trägt man unter beständigem Umrühren in die Eisenoxydlösung 8 Thle. grob gepulvertes, rohes, krystallisirtes kohlensaures Natrium ein und fügt schliesslich, nachdem die entwickelte Kohlensäure ausgetrieben ist, schnell noch 6 Thle. gepulverten Zucker zu. Die auf diese Weise entstandene dicke, rothbraune Masse ist hierauf unter beständigem Umrühren mit so viel concentrirter Natronlauge zu versetzen, bis sie wieder flüssige Beschaffenheit angenommen hat und dann das Gemisch im Wasserbade zu erwärmen. Das Erwärmen setze man unter Umrühren so lange fort, bis eine vollkommen klare Lösung erzielt ist, welche auch bei der Verdünnung mit kaltem destillirtem Wasser keine Trübung mehr erleidet. Sollte letzteres Verhalten nach einiger Zeit nicht eintreten, so füge man allmälig noch kleine Mengen von Natronlauge zu. Die auf diese Weise schliesslich erzielte klare Lösung von Eisensaccharat befreit man alsdann durch Auskrystallisirenlassen von der Hauptmenge des gebildeten schwefelsauren Natriums, indem man dieselbe einige Zeit an einen kühlen Ort bei Seite stellt. Findet keine weitere Vermehrung der ausgeschiedenen Krystalle statt, so giesst man die überstehende braune Lösung von denselben ab, sammelt die Krystalle auf einem Colatorium und wäscht sie nach dem Abtropfen mit wenig Wasser nach. Um aus der auf diese Weise gewonnenen Eisensaccharatlösung letzteres abzuscheiden, giesst man dieselbe unter Umrühren in die 25fache Menge heissen Wassers und sammelt den gebildeten Niederschlag nach dem vollständigen Absetzen auf einem Colatorium, lässt denselben abtropfen und wäscht ihn so lange mit Wasser nach, bis die ablaufende Flüssigkeit nur noch schwach alkalische Reaction zeigt, und anfängt eine bräunliche

Färbung anzunehmen. Zur Fällung des Eisensaccharats werde destillirtes Wasser oder Wasser, welches durch Zusatz von etwas kohlensaurem Natrium von Calcium- und Magnesiumverbindungen befreit ist, verwendet; zum Auswaschen des Niederschlages benutze man destillirtes Wasser.

Das ausgewaschene, gut abgetropfte Eisensaccharat werde schliesslich ausgepresst und die so gewonnene Masse mit 6 Thln. Zuckerpulver zur Trockne verdampft. Es resultirt auf diese Weise ein Präparat von 20 bis 23 Proc. Eisen, welches durch Vermischen mit Zucker auf den gewünschten Eisengehalt gebracht werden kann.

Eigenschaften. Das reine Eisensaccharat bildet ein braunrothes Pulver von süssem, schwach eisenartigem Geschmacke. In Wasser löst sich dasselbe zu einer braunrothen, schwach alkalisch reagirenden Flüssigkeit auf, aus der sich weder durch Verdünnung mit Wasser, noch beim Kochen Eisenhydroxyd abscheidet. Die alkalische Reaction wird durch einen kleinen Gehalt an kohlensaurem Natrium oder Aetznatron, welches von dem Eisensaccharat bei der Fällung hartnäckig zurückgehalten wird, bedingt. Obschon die Constitution des Eisensaccharats bis jetzt nicht mit Sicherheit bekannt ist, so ist doch wohl kaum zu bezweifeln, dass dasselbe als eine chemische Verbindung von Eisenhydroxyd und Zucker zu betrachten ist. Da der Rohrzucker ebenso wie alle mehratomigen Alkohole (siehe den zweiten, organischen Theil dieses Lehrbuches) den Charakter einer schwachen Säure besitzt, so ist es wahrscheinlich, dass das Eisensaccharat als ein oder mehrere Molecüle Zucker aufzufassen ist, in welchem, ähnlich wie in den Verbindungen des Zuckers mit Calcium, Blei etc., Wasserstoffatome durch das in seinen Oxydverbindungen dreiwerthig auftretende Eisen ersetzt sind.

Die Lösung des Eisensaccharates zeigt gegen Reagentien ein wesentlich anderes Verhalten als die Lösungen der gewöhnlichen Eisenoxydsalze, indem in denselben das Eisen durch eine grosse Anzahl der gebräuchlichen Reagentien nicht nachgewiesen werden kann. So veranlassen z. B. die Lösungen der phosphorsauren, kohlensauren, arsensauren, benzoesauren, bernsteinsauren Alkalien keine Fällungen. Ferrocyankaliumlösung ruft keine blaue Fällung von Berlinerblau hervor, Rhodankaliumlösung bewirkt keine blutrothe Färbung von Rhodaneisen, ebensowenig veranlasst Gerbsäurelösung eine blauschwarze Färbung. Schwefelammonium scheidet dagegen alles Eisen aus den Lösungen des Eisensaccharates in Gestalt von Schwefeleisen ab.

Fügt man zu der Lösung des Eisensaccharates eine kleine Menge eines neutralen Salzes der Jod-, Brom-, Chlor- oder Cyanwasserstoffsäure, der Jodsäure, der Chlorsäure, der Schwefelsäure, der unterschwefligen Säure, der Salpetersäure etc., so erfolgt beim Kochen und Verdünnen der Mischung sofortige, beim Stehenlassen der concentrirten Mischung bei gewöhnlicher Temperatur allmälige Abscheidung des gesammten Eisengehaltes in Gestalt von Eisensaccharat.

Concentrirte Mineralsäuren, ebenso concentrirte organische Säuren bewirken eine Ueberführung des Eisensaccharates in gewöhnliches Eisen-

oxydsalz, ein Vorgang, der sich einestheils durch die Entfärbung der Mischung, anderentheils aber auch dadurch kundthut, dass das Eisen durch die gewöhnlichen Reagentien wieder nachweisbar geworden ist.

Auch Bitterstoffe, wie Salicin, Digitalin etc., Alkaloide, besonders die des Opiums, auch ätherische Oele, scheiden aus der Eisensaccharatlösung Eisensaccharat ab.

Auch mit Hülfe von Glycerin lässt sich das nach den vorstehenden Angaben gefällte Eisensaccharat in Lösung überführen und so in flüssiger Form erhalten. Das Eisensaccharat werde in wohl verschlossenen Gefässen, geschützt vor Licht, aufbewahrt.

Prüfung. Die Reinheit des Eisensaccharates giebt sich durch die vollständige Löslichkeit des Präparates in Wasser, durch das Klarbleiben der wässerigen Lösung beim Kochen, sowie durch das im Vorstehenden beschriebene Verhalten desselben zu erkennen. Die weitere Prüfung beschränkt sich auf eine Ermittelung des Eisengehaltes.

Die Pharm. germ. lässt ein Eisensaccharat von einem Gehalte von 3 Proc. metallischem Eisen zur Anwendung gelangen. Dasselbe bilde ein rothbraunes, trocknes Pulver, welches in Wasser im Verhältnisse von 1 : 5 vollkommen klar zu einer schwach alkalisch reagirenden Flüssigkeit löslich sei, die auch beim Kochen keine Trübung erleide.

Um den Gehalt des Eisensaccharates an metallischem Eisen zu bestimmen, wäge man, je nach dem schwächeren oder stärkeren Gehalte daran, 1 bis 5 g genau ab, löse in Wasser und versetze die klare Flüssigkeit mit einer zur vollständigen Fällung ausreichenden Menge Schwefelammoniums. Nachdem das gebildete Schwefeleisen sich klar abgesetzt hat, sammle man dasselbe auf einem Filter und wasche es mit schwefelammoniumhaltigem Wasser bis zur vollständigen Entfernung des vorhandenen Zuckers aus. Hierauf werde das auf diese Weise erhaltene, gut ausgewaschene Schwefeleisen in Salzsäure gelöst, die Lösung mit Salpetersäure oxydirt, mit Ammoniak gefällt und das abgeschiedene Eisenhydroxyd, wie S. 583 erörtert, als Eisenoxyd: Fe^2O^3, zur Wägung gebracht.

Die Berechnung der gefundenen Menge Eisenoxyds auf metallisches Eisen geschieht nach dem Ansatze:

$$\underset{(160)}{Fe^2O^3} : \underset{(112)}{2\,Fe} = \text{gefundene Menge } Fe^2O^3 : x$$

Eisenoxyduloxyd: Fe^3O^4.

(Fe: 72,41, O: 27,59.)

Das Eisenoxyduloxyd findet sich in der Natur als Magneteisenstein in schwarzen, stark glänzenden, regulären Octaëdern, oder in körnig-krystallinischen oder in derben Massen. Künstlich erhält man die Verbindung in kleinen metallglänzenden Octaëdern, wenn man Wasserdampf über glühendes Eisen leitet. Das specif. Gewicht des krystallisirten Eisenoxyduloxydes beträgt 5,168 bis 5,18, das des Hammerschlages 5,48. Das Eisenoxyduloxyd ist schmelzbar und besitzt magnetische Eigenschaften.

Das früher als *Ferrum oxydulatum nigrum,* ferner als Eisenmohr, *Aethiops martialis* arzneilich angewendete Präparat bestand aus mehr oder minder reinem Eisenoxyduloxyd. Dasselbe gilt von dem Eisenhammerschlage, welcher sich als Oxydationsproduct beim Glühen des Eisens an der Luft in dünner Schicht auf der Oberfläche desselben bildet und beim Schlagen mit dem Hammer in dünnen Blättchen davon abspringt.

Der Eisenmohr der früheren Pharmacopöen wurde durch Glühen von Eisenoxyd, welches mit Olivenöl getränkt war, in bedeckten Tiegeln bereitet. Den *Aethiops martialis* von Lemery dagegen gewann man durch Befeuchten von Eisenfeile mit Wasser und zeitweiliges Abschlämmen des unter Entwickelung von Wasserstoff gebildeten Eisenoxyduloxyds.

Ferrum oxydulatum oxydatum: $Fe^3O^4 + H^2O$.

(Fe: 67,2, O: 25,6, H^2O: 7,2.)

Syn.: *Ferrum oxydulatum nigrum, aethiops martialis,* Eisenmohr.

Darstellung. Eine Lösung von 8 Thln. reinen Eisenvitriols in 240 Thln. Wassers werde mit 40 Thln. schwefelsaurer Eisenoxydlösung vom specif. Gewichte 1,317 bis 1,319 (*Liquor ferri sulfurici oxydati Pharm. germ.* mit einem Gehalte von 8 Proc. Eisen) gemischt und unter Umrühren in ein Gemisch aus 48 Thln. 10 procentiger Ammoniakflüssigkeit und 96 Thln. Wassers gegossen. Die schwach ammoniakalische Mischung — sollte dieselbe nicht ammoniakalisch sein, so ist noch etwas verdünnte Ammoniakflüssigkeit zuzusetzen — ist hierauf so lange zu kochen, bis der Niederschlag schwarz und pulverig erscheint:

$$Fe^2(SO^4)^3 + FeSO^4 + 8\,NH^4OH + x\,H^2O$$
Schwefels. Eisenoxyd, Schwefels. Eisenoxydul, Ammoniumhydroxyd, Wasser

$$= Fe^3O^4 + x\,H^2O + 4\,(NH^4)^2SO^4 + 4\,H^2O$$
Eisenoxyduloxydhydrat, Schwefels. Ammonium, Wasser

Hierauf werde der Niederschlag gesammelt, mit heissem Wasser so lange ausgewaschen, bis das Filtrat auf Zusatz von Salzsäure enthaltender Chlorbaryumlösung keine Reaction auf Schwefelsäure mehr liefert und schliesslich bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

Das so gewonnene Präparat bildet ein schwarzes, geruch- und geschmackloses, magnetisches Pulver, dessen Zusammensetzung der Formel $Fe^3O^4 + H^2O$ entspricht.

Die Ausbeute hieran wird unter Anwendung obiger Mengenverhältnisse circa 7 Thle. betragen.

Eisensäure: H^2FeO^4? Die Eisensäure ist bisher in freiem Zustande nicht dargestellt worden, da sie bei der Abscheidung aus ihren Salzen sofort in Eisenhydroxyd und Sauerstoff zerfällt. Das eisensaure Kalium: K^2FeO^4, wird gebildet beim Erhitzen von Eisenfeile mit dem doppelten Gewichte Salpeter oder durch Einleiten von Chlor in concentrirte Kalilauge, in welcher frisch gefälltes

Eisenhydroxyd suspendirt ist. Durch Verdunsten der rothen Lösung im Vacuum kann das Salz in kleinen, tiefrothen Krystallen erhalten werden.

c. Verbindungen des Eisens mit sauerstoffhaltigen Säuren.

1) Oxydul- oder Ferrosalze.

In diesen Salzen fungirt das Eisen als ein zweiwerthiges Element: $\overset{II}{Fe}$ (vgl. S. 575 und 581).

Schwefelsaures Eisenoxydul: $\overset{II}{Fe}SO^4 + 7H^2O$.

(Fe: 20,15, S: 11,51, O: 23,02, H^2O: 45,32) oder (FeO: 25,90, SO^3: 28,78, H^2O: 45,32).

Syn.: Schwefelsaures Eisen, Ferrosulfat, Eisenvitriol.

Geschichtliches. Der Eisenvitriol war in mehr oder minder reinem Zustande bereits im Alterthume bekannt, und fand zu verschiedenen Zwecken Verwendung. Häufig wurde derselbe jedoch mit Kupfervitriol und mit Alaun verwechselt. Geber (8. Jahrh.) und Albertus Magnus (13. Jahrh.) scheinen von dem Eisenvitriol schon eingehendere Kenntniss gehabt zu haben. Die Bereitungsweise desselben aus Eisen lehrte Basilius Valentinus (15. Jahrh.), die aus Schwefelkies Agricola (16. Jahrh.) kennen.

Das schwefelsaure Eisenoxydul kommt unter den Namen Eisenvitriol, grüner Vitriol und Kupferwasser im Handel vor, und findet in rohem Zustande zu einer Reihe von technischen Zwecken Verwendung, so z. B. in der Färberei, zur Darstellung von Tinte, als Desinfectionsmittel etc. Das Salz findet sich in der Natur fertig gebildet vor, indem es durch Verwitterung von Eisenkiesen gebildet wird.

Roher Eisenvitriol, *Ferrum sulfuricum crudum s. venale, vitriolum martis crudum.*

Der rohe Eisenvitriol wird als Nebenproduct bei manchen chemischen Operationen gewonnen, so z. B. bei der Alaunfabrikation aus Alaunschiefer (s. dort), bei der Entwickelung von Schwefelwasserstoff aus Schwefeleisen und verdünnter Schwefelsäure (s. S. 135) etc. Auch aus geröstetem Schwefelkies, ebenso aus den bei der Schwefelsäurefabrikation (s. S. 144) und bei der Schwefelfabrikation (s. S. 128) zurückbleibenden schwefelärmeren, sogenannten abdestillirten Kiesen, lässt sich leicht Eisenvitriol gewinnen, wenn man dieselben in angefeuchtetem Zustande längere Zeit an der Luft liegen lässt, und die Masse auslaugt, sobald durch Oxydation sich eine genügende Menge von schwefelsaurem Eisenoxydul gebildet hat. Endlich gewinnt man Eisenvitriol durch Auslaugen der von selbst verwitterten Eisenkiese.

Der rohe Eisenvitriol ist kein reines schwefelsaures Eisenoxydul, sondern enthält meist grössere oder geringere Mengen von schwefel-

saurem Magnesium, schwefelsaurem Mangan, schwefelsaurem Zink, schwefelsaurem Kupfer, schwefelsaurem Aluminium, basisch schwefelsaurem Eisenoxyd etc.

Der rohe Eisenvitriol werde in möglichst durchsichtigen, grünen, trocknen Krystallen zur Anwendung gebracht.

Reiner Eisenvitriol: *Ferrum sulfuricum purum, vitriolum martis purum.*

Darstellung. 30 Thle. englische Schwefelsäure werden unter Umrühren mit 120 Thln. destillirten Wassers gemischt, das Gemisch 24 Stunden bei Seite gestellt, alsdann klar von dem ausgeschiedenen schwefelsauren Blei abgegossen und die letzten trüben Antheile desselben filtrirt. Die auf diese Weise gewonnene verdünnte Schwefelsäure giesst man auf 20 Thle. Eisendrehspäne, welche sich in einem Kolben oder in einer Schale befinden. Sobald die Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur nachlässt, erwärmt man das betreffende Gefäss im Wasserbade, bis die Gasentwickelung aufgehört hat:

Fe	+	H^2SO^4	=	$FeSO^4$	+	$2H$
Eisen		Schwefelsäure		Schwefelsaures		Wasserstoff
(56)		(98)		Eisenoxydul		

Die heisse Eisenvitriollösung ist durch ein mit verdünnter Schwefelsäure durchfeuchtetes Filter in ein Gefäss, welches ein Gemisch aus 0,8 Thln. reiner concentrirter Schwefelsäure und 1,6 Thln. Wasser enthält, zu filtriren, und hierauf zur Krystallisation bei Seite zu stellen. Nach Verlauf von 12 bis 24 Stunden giesst man die Mutterlauge von den ausgeschiedenen Krystallen ab, und dampft dieselbe im Wasserbade ein, um sie von Neuem zur Krystallisation bei Seite zu stellen. Letztere Operationen sind jedoch nur so lange fortzusetzen, als sich noch wohlausgebildete Krystalle abscheiden. Die letzte Mutterlauge werde verworfen. Anstatt die Mutterlauge weiter einzudampfen, kann man derselben auch wieder rohe Schwefelsäure und etwas Wasser zufügen und sie alsdann auf eine neue Portion Eisendrehspäne giessen, um die letztere ebenfalls damit bis zum Aufhören der Wasserstoffentwickelung zu erwärmen. Die auf diese Weise abermals gesättigte Eisenvitriollösung werde ebenfalls heiss in etwas verdünnte Schwefelsäure — $\frac{1}{25}$ der neu zugesetzten concentrirten Schwefelsäure enthaltend — hinein filtrirt, und sodann der Krystallisation überlassen. Dieselbe Operation lässt sich mit überschüssigem Eisen noch mehrfach wiederholen. Die so gewonnenen Krystalle von schwefelsaurem Eisenoxydul werden nach dem Zerkleinern auf einem Trichter, welcher lose mit einem Glasstabe verstopft ist, gesammelt, und nach dem vollständigen Abtropfen mit Alkohol von 90 Proc. behandelt. Zu diesem Behufe verschliesst man den Trichter unten mit einem Kork, und giesst soviel Alkohol in denselben, dass die darauf befindlichen Krystalle vollständig davon bedeckt werden. Nach Verlauf mehrerer Stunden entfernt man den Kork, lässt den Alkohol möglichst abfliessen und breitet die Krystalle auf Fliesspapier aus, um sie schliesslich in vollkommen lufttrocknem Zustande in gut verschliessbare Gefässe zu bringen.

Der Zusatz freier Schwefelsäure zu der filtrirten Eisenvitriollösung verzögert die Oxydation derselben. Die Behandlung der gut abgetropften Eisenvitriolkrystalle mit Alkohol bezweckt die Entfernung des etwa an der Oberfläche derselben gebildeten schwefelsauren Eisenoxyds, welches von dem Alkohol gelöst wird; gleichzeitig wird dadurch die Haltbarkeit des Päparates bedeutend erhöht. Die theoretische Ausbeute an krystallisirtem schwefelsaurem Eisenoxydul: $FeSO^4 + 7H^2O$, beträgt aus 20 Thln. Eisen 99,28 Thle.:

$$\underset{(56)}{Fe} : \underset{(278)}{FeSO^4 + 7\,H^2O} = 20 : x;\ x = 99{,}28$$

In praxi wird die Ausbeute weniger betragen, da das angewendete Eisen nie rein ist und die letzten Mutterlaugen keine brauchbaren Krystalle mehr liefern.

Eigenschaften. Das reine schwefelsaure Eisenoxydul bildet durchsichtige, blaugrüne Krystalle des monoklinen Systems von zusammenziehendem, tintenartigem Geschmack. Das krystallisirte Salz löst sich bei 15⁰ in 1,43 Thln. Wassers, bei 100⁰ in 0,3 Thln.; in Alkohol und in Aether ist dasselbe unlöslich. Das specif. Gewicht des schwefelsauren Eisenoxyduls beträgt 1,9. Beim Liegen an trockner Luft verwittern die Krystalle des Eisenvitriols bei 30⁰ bis 40⁰ und überziehen sich mit einer weissen Schicht wasserärmeren Salzes. Bei 100⁰ getrocknet, verliert das krystallisirte Salz nur 6 Molecüle Wasser, das siebente Molecül geht erst bei 300⁰ weg. Das wasserfreie Salz besitzt eine weisse Farbe, färbt sich aber bei Berührung mit Wasser wieder grün. In feuchtem Zustande absorbiren die Krystalle des Eisenvitriols Sauerstoff aus der Luft und bekleiden sich in Folge dessen mit einer gelbbraunen Schicht von basisch schwefelsaurem Eisenoxyd. Aehnlich verhält sich auch die wässerige Lösung derselben.

Bei Glühhitze wird das wasserfreie Salz zerlegt in Eisenoxyd, Schwefelsäure- und Schwefligsäureanhydrid (s. Pyroschwefelsäure S. 152).

Das reine schwefelsaure Eisenoxydul besitzt ebenso wie seine Auflösung in luftfreiem Wasser kaum eine saure Reaction. Erst in dem Maasse, wie durch Aufnahme von Sauerstoff aus dem schwefelsauren Eisenoxydul basisches schwefelsaures Eisenoxyd gebildet wird, tritt eine mehr oder minder starke saure Reaction ein.

Verdunstet man eine mit überschüssiger Schwefelsäure versetzte Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul im luftleeren Raume, so erhält man zunächst normale Krystalle, welche 7 Mol. Krystallwasser enthalten, allmälig scheiden sich jedoch auch Krystalle mit 5 Mol. und schliesslich mit 4 Mol. Krystallwasser aus. Bei dem Verdunsten von Eisenvitriollösungen, die mit sehr viel freier Schwefelsäure versetzt sind, entstehen sogar noch wasserärmere Salze, welche nur 2 resp. 3 Mol. Krystallwasser enthalten.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des reinen Eisenvitriols ergiebt sich schon durch die blaugrüne Farbe der Krystalle; ein grasgrün oder gelbgrün gefärbtes Präparat enthält stets beträchtlichere Mengen von Eisenoxydsalz. In Wasser sei das Salz zu einer nur sehr wenig trüben, auf Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure sich vollkommen klärenden, blaugrün gefärbten Flüssigkeit löslich.

Die im Verhältnisse von 1 : 2 in luftfreiem Wasser bereitete Eisenvitriollösung zeige nur sehr schwach saure Reaction.

Eine mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung des Salzes in der zweifachen Menge Wassers (aus etwa 1 g bereitet) zeige auf Zusatz eines gleichen Volums gesättigten Schwefelwasserstoffwassers nur eine sehr geringe weissliche Trübung von Schwefel, der in Folge eines Gehaltes an Oxydsalz abgeschieden wird:

$Fe^2(SO^4)^3$	+	H^2S	=	$2 FeSO^4$	+	H^2SO^4	+	S
Schwefelsaures Eisenoxyd		Schwefelwasserstoff		Schwefelsaures Eisenoxydul		Schwefelsäure		Schwefel

Eine mehr oder minder starke Braunfärbung würde auf die Anwesenheit von Kupfer hinweisen. Eine andere, aus etwa 2 g des zu prüfenden Salzes bereitete Lösung werde mit Salpetersäure oxydirt und alsdann die Flüssigkeit mit Ammoniak im Ueberschusse versetzt. Das Filtrat sei vollkommen farblos — Kupfergehalt zeigt sich durch eine bläuliche Färbung an — und erleide auf Zusatz von Schwefelammoniumlösung keine Trübung oder Fällung: Zink, Kupfer. Ein anderer Theil dieses ammoniakalischen Filtrates werde mit phosphorsaurer Natriumlösung versetzt; es trete auch nach längerem Stehen keine körnig-krystallinische Abscheidung ein: Magnesiumsalz. Ein dritter Theil des ammoniakalischen Filtrates werde zur Trockne verdampft und der Rückstand geglüht; derselbe verflüchtigt sich vollständig, wenn das Präparat keine Alkalisalze etc. enthält.

Durch Alkohol präcipitirter Eisenvitriol.

Ferrum sulfuricum alcoholisatum s. alcoholo praecipitatum.

Darstellung. 100 g frisch bereiteter, krystallisirter Eisenvitriol werde in 20 g verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) und 150 g heissen Wassers gelöst und die klare Flüssigkeit nach dem Erkalten unter Umrühren in 300 g Alkohol von 90 bis 91 Proc. gegossen. Nach dem Absetzen des ausgeschiedenen Eisenvitriols trennt man möglichst bald die überstehende saure Flüssigkeit durch Abgiessen, sammelt alsdann den Krystallbrei auf einem mit Alkohol durchfeuchteten Filter und wäscht denselben nach dem Abtropfen noch so lange mit Alkohol von 90 bis 91 Proc. aus, bis Lackmuspapier von dem Abtropfenden nicht mehr geröthet wird. Der so gewonnene Krystallbrei von schwefelsaurem Eisenoxydul werde zwischen Fliesspapier gepresst und sodann bei gewöhnlicher Temperatur unter häufigem Umwenden so lange getrocknet, bis kein Geruch nach Alkohol mehr wahrzunehmen ist, und das Präparat an trocknem Fliesspapier nicht mehr haftet.

Hierauf werde es in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt.

Eigenschaften. Das so bereitete bläulich-weisse Krystallmehl von Eisenvitriol entspricht ebenfalls der Formel $FeSO^4 + 7 H^2O$. Es zeichnet sich vor dem krystallisirten Eisenvitriol durch eine grössere Haltbarkeit aus. Die Prüfung dieses Präparates ist wie die des krystallisirten Eisenvitriols auszuführen.

Entwässerter Eisenvitriol.

Ferrum sulfuricum siccum Pharm. germ.

Darstellung. Eine beliebige Menge schwefelsauren Eisenoxyduls werde zu einem groben Pulver zerrieben und zwischen Fliesspapier in dünner Schicht an einem etwa 30° warmen Orte ausgebreitet, bis die Krystallpartikelchen oberflächlich verwittert sind. Eine Wärme über 40° ist zu vermeiden, da sonst das Salz schmilzt. Den in der angegebenen Weise theilweise entwässerten Eisen-

vitriol erwärme man schliesslich noch unter zeitweiligem Umrühren in einer Porcellanschale im Wasserbade auf etwa 100^0, bis er in eine weissliche Masse verwandelt ist. Hierauf zerreibt man das Präparat zu einem feinen Pulver und bewahrt es in wohl verschlossenen Gefässen auf.

Eigenschaften. Das in vorstehend beschriebener Weise dargestellte Salz entspricht der Zusammensetzung $FeSO^4 + H^2O$, dasselbe enthält somit noch 1 Mol. oder 10,6 Proc. Krystallwasser. Der entwässerte Eisenvitriol bildet ein grünlich-weisses Pulver, welches in Wasser langsam aber vollständig löslich ist.

100 g krystallisirter Eisenvitriol liefern 61,15 g dieses entwässerten Salzes:

$$\underset{(278)}{FeSO^4 + 7\,H^2O} : \underset{(170)}{FeSO^4 + H^2O} = 100 : x; \quad x = 61,15.$$

Das schwefelsaure Eisenoxydul liefert mit den schwefelsauren Salzen der Alkalimetalle gut krystallisirende, luftbeständige Doppelsalze, von denen besonders das schwefelsaure Eisenoxydul-Ammonium als Ersatz für den wenig beständigen Eisenvitriol eine Verwendung gefunden hat.

Schwefelsaures Eisenoxydul-Ammonium:

$$\overset{II}{Fe}SO^4 + (NH^4)^2SO^4 + 6\,H^2O.$$

(Fe : 14,28, S : 16,33, O : 32,65, N : 7,14, H : 2,04, H^2O : 27,56) oder:
(FeO : 18,37, $(NH^4)^2O$: 13,26, SO^3 : 40,81, H^2O : 27,56).

Syn.: *Ferro ammonium sulfuricum, ferrum sulfuricum ammoniatum*, schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak, Ferro-Ammoniumsulfat.

Darstellung. 100 Thle. reiner Eisenvitriol und 48 Thle. schwefelsaures Ammonium werden nach Zusatz von 1 Thl. reiner concentrirter Schwefelsäure in 200 Thln. heissen Wassers gelöst, die Lösung filtrirt und zur Krystallisation bei Seite gestellt. Die aus der erkalteten Flüssigkeit abgeschiedenen Krystalle sind zu sammeln und nach dem Abtropfen zwischen Fliesspapier zu trocknen. Durch Abdampfen der von den Krystallen getrennten Mutterlauge kann eine zweite Krystallisation erzielt werden. An Stelle von 48 Thln. trocknen schwefelsauren Ammoniums kann man auch 123 Thle. Ammoniaklösung von 10 Proc. NH^3 mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiren und in dieser Flüssigkeit unter Anwendung von Wärme 100 Thle. reinen Eisenvitriols und 1 Thl. reiner concentrirter Schwefelsäure auflösen.

Eigenschaften. Das schwefelsaure Eisenoxydul-Ammonium bildet grünliche, luftbeständige, monokline Krystalle, welche mit denen des schwefelsauren Magnesium-Ammoniums isomorph sind.

Das specif. Gewicht derselben beträgt 1,813. In kaltem Wasser löst sich das schwefelsaure Eisenoxydul-Ammonium im Verhältnisse von 1 : 4. Von heissem Wasser wird es in noch reichlicher Menge gelöst, nicht dagegen von Alkohol.

Aus Lösungen, welche neben schwefelsaurem Eisenoxydul schwefelsaures Zink, schwefelsaures Magnesium, schwefelsaures Kupfer etc. ent-

halten, scheiden sich Krystalle aus, welche neben Eisen wechselnde Mengen jener Metalle enthalten.

Phosphorsaures Eisenoxydul: $\overset{II}{Fe}{}^3(PO^4)^2$.

Syn.: *Ferrum phosphoricum oxydulatum*, phosphorsaures Eisen, Ferrophosphat.

Das phosphorsaure Eisenoxydul findet sich in der Natur als Vivianit: $Fe^3(PO^4)^2 + 8H^2O$, in bläulichen, monoklinen Blättchen.

Darstellung. Eine filtrirte Auflösung von 3 Thln. reinen Eisenvitriols in 18 Thln. Wassers werde unter Umrühren in eine klare Lösung von 4 Thln. gewöhnlichen phosphorsauren Natriums in 16 Thln. Wassers gegossen:

$$\underset{\substack{\text{Schwefels. Eisenoxydul}\\(834)}}{3(FeSO^4 + 7H^2O)} + \underset{\substack{\text{Phosphors. Natrium}\\(716)}}{2(Na^2HPO^4 + 12H^2O)}$$

$$= \underset{\text{Phosphorsaures Eisenoxydul}}{Fe^3(PO^4)^2 + xH^2O} + \underset{\substack{\text{Schwefelsaures}\\\text{Natrium}}}{2Na^2SO^4} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H^2SO^4}$$

Der entstandene Niederschlag von phosphorsaurem Eisenoxydul ist sofort auf einem Filter zu sammeln und so lange mit kaltem destillirtem Wasser auszuwaschen, bis im Filtrate durch Chlorbaryumlösung keine Reaction auf Schwefelsäure mehr erzeugt wird. Hierauf werde der Niederschlag gepresst, zerkleinert und bei einer Temperatur, welche 25° nicht übersteigt, getrocknet.

Beim Zusammenbringen von schwefelsaurem Eisenoxydul und phosphorsaurem Natrium in obigen Mengenverhältnissen, entsprechend 3 Mol. des ersteren auf etwas mehr als 3 Mol. des letzteren, entsteht zunächst ein rein weisser Niederschlag von phosphorsaurem Eisenoxydul. Bei Anwendung von 3 Mol. schwefelsauren Eisenoxyduls auf 2 Mol. zweibasisch phosphorsauren Natriums, wird nicht alles Eisen als Phosphat abgeschieden, indem die freie Schwefelsäure, welche bei der Umsetzung jener beiden Salze gebildet wird, einen Theil des Eisenphosphats in Lösung hält. Wendet man dagegegen auf 3 Molecüle $FeSO^4 + 7H^2O$ 4 Molecüle $Na^2HPO^4 + 12H^2O$ an, so findet eine vollständige Abscheidung des Eisens in Gestalt von $Fe^3(PO^4)^2$ statt, obschon auch hier die Mischung saure Reaction, in Folge der Bildung von saurem phosphorsaurem Natrium: NaH^2PO^4, annimmt. Bei Berührung mit der Luft nimmt das frisch gefällte, weisse, phosphorsaure Eisenoxydul mehr und mehr eine bläuliche Farbe an, indem es eine theilweise Umwandlung in phosphorsaures Eisenoxyd und Eisenoxyduloxyd erleidet:

$$\underset{\substack{\text{Phosphorsaures}\\\text{Eisenoxydul}}}{6\overset{II}{Fe}{}^3(PO^4)^2} + \underset{\text{Sauerstoff}}{8O} = \underset{\substack{\text{Phosphorsaures}\\\text{Eisenoxyd}}}{6\overset{III}{Fe}{}^2(PO^4)^2} + \underset{\substack{\text{Eisenoxydul-}\\\text{oxyd.}}}{2Fe^3O^4}$$

Je mehr daher das Präparat graublau gefärbt ist, um so mehr enthält es an phosphorsaurem Eisenoxyd und an Eisenoxyduloxyd.

Das officinelle phosphorsaure Eisenoxydul bildet ein mehr oder minder blaugraues, geruch- und geschmackloses Pulver, welches sich beim Erwärmen grünlich-grau, bei stärkerer Hitze graubraun färbt. In Wasser ist dasselbe unlöslich, leicht löslich dagegen in Säuren.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Präparates ergiebt sich zunächst durch die möglichst helle Farbe und die leichte Löslichkeit desselben in verdünnter Salzsäure. Letztere Lösung werde auf Zusatz von Chlorbaryum gar nicht oder doch nur sehr wenig getrübt. Die weitere Prüfung werde entsprechend dem Eisenvitriol (s. oben) ausgeführt.

Kohlensaures Eisenoxydul: $\overset{II}{Fe}CO^3$.

(Fe: 48,28, C: 10,34, O: 41,38) oder: (FeO: 62,07, CO^2: 37,93).

Syn.: Kohlensaures Eisen, Ferrocarbonat.

Das kohlensaure Eisenoxydul findet sich in der Natur in farblosen oder in gelben bis gelbbraunen, hexagonalen Krystallen und führt dann den Namen Spatheisenstein. In unreinem Zustande findet es sich auch in dem Sphärosiderit. Gelöst in kohlensäurehaltigem Wasser kommt das kohlensaure Eisenoxydul ferner in den natürlichen Eisenwässern, den sogenannten Stahlquellen oder Eisensäuerlingen, vor. Das künstlich durch Fällung von Eisenoxydulsalzen mit kohlensauren Alkalien bereitete Salz besitzt nur eine geringe Beständigkeit. Der bei der Fällung zunächst entstehende weisse Niederschlag von kohlensaurem Eisenoxydul nimmt alsbald bei Berührung mit der Luft und mit lufthaltigem Wasser eine schmutzig-grüne Farbe von gebildetem Eisenoxyduloxyd an, welche schliesslich in Rothbraun, in Folge der Bildung von Eisenhydroxyd, übergeht:

$$3\,FeCO^3 + O + x\,H^2O = Fe^3O^4 + x\,H^2O + 3\,CO^2;$$
$$2\,Fe^3O^4 + O + 9\,H^2O = 3\,Fe^2(OH)^6.$$

Auch das in den natürlichen Eisenwässern gelöste kohlensaure Eisenoxydul erleidet beim Stehen derselben an der Luft eine ähnliche Umwandlung, indem sich allmälig Eisenhydroxyd abscheidet:

$$2\,FeCO^3 + O + 3\,H^2O = Fe^2(OH)^6 + 2\,CO^2.$$

Um die Haltbarkeit des künstlich bereiteten kohlensauren Eisenoxyduls zu erhöhen, lässt die Pharm. germ. dasselbe mit Zucker versetzt zur Anwendung bringen.

Zuckerhaltiges kohlensaures Eisen Pharm. germ.

Ferrum carbonicum saccharatum.

Geschichtliches. Das zuckerhaltige kohlensaure Eisenoxydul ist zuerst von Blaud und Vallet als *Massa pilularum*-Blaud oder -Valletti arzneilich angewendet worden.

Darstellung. Eine Lösung von 100 Thln. reinen Eisenvitriols in 400 Thln. heissen Wassers werde unter Umschwenken in eine geräumige Flasche, welche eine Lösung von 80 Thln. sauren kohlensauren Natriums in 100 Thln. lauwarmen Wassers enthält, gegossen, dann die Flasche mit heissem destillirtem Wasser vollsändig gefüllt und schliesslich nach dem Umschütteln das Gemisch lose verschlossen zum Absetzen bei Seite gestellt:

$$\underset{\substack{\text{Schwefels. Eisenoxydul}\\(278)}}{FeSO^4 + 7H^2O} + \underset{\substack{\text{Saures kohlensaures}\\\text{Natrium}\\(168)}}{2NaHCO^3}$$

$$= \underset{\substack{\text{Kohlensaures}\\\text{Eisenoxydul}\\(116)}}{FeCO^3} + \underset{\substack{\text{Schwefelsaures}\\\text{Natrium}}}{Na^2SO^4} + \underset{\substack{\text{Kohlensäure-}\\\text{anhydrid}}}{CO^2} + \underset{\text{Wasser}}{8H^2O}$$

Nach dem Absetzen des Niederschlages wird die überstehende klare Flüssigkeit mittelst eines Hebers abgesogen, die Flasche von Neuem mit möglichst luftfreiem destillirtem Wasser gefüllt und das Gemisch nach dem Umschütteln wieder zum Absetzen bei Seite gestellt. Diese Operationen sind so lange zu wiederholen, bis die abgehobene klare Flüssigkeit auf Zusatz von Salzäure enthaltender Chlorbaryumlösung gar nicht oder doch nur noch sehr wenig getrübt wird. Hierauf sammle man den Niederschlag auf einem Colatorium, mische ihn, nachdem er durch Abtropfenlassen und Pressen möglichst von Wasser befreit worden ist, in einer Porcellanschale mit 160 Thln. gepulverten Zuckers, bringe die Mischung so schnell als möglich im Wasserbade zur Trockne und zerreibe den Rückstand zu einem feinen Pulver.

Die Ausbeute wird circa 200 Thle. betragen, da 100 Thle. Eisenvitriol 41,7 Thle. reines kohlensaures Eisenoxydul liefern:

$$\underset{(278)}{FeSO^4 + 7H^2O} : \underset{(116)}{FeCO^3} = 100 : x;\ x = 41,7.$$

Eigenschaften. Das so bereitete zuckerhaltige kohlensaure Eisenoxydul ist ein grünlich-graues Pulver von süssem, schwach eisenartigem Geschmacke. Beim Uebergiessen mit Salzsäure löst es sich unter reichlicher Entwickelung von Kohlensäureanhydrid zu einer gelblichen Flüssigkeit auf. Bei sorgfältiger Bereitung enthält das Präparat einen Eisengehalt, welcher 20 Proc. kohlensaurem Eisenoxydul: $FeCO^3$, entspricht, obschon ein Theil desselben sich bei der Darstellung in Eisenoxyduloxyd, beziehungsweise Eisenhydroxyd, verwandelt hat (s. oben).

Das Präparat werde in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des zuckerhaltigen kohlensauren Eisenoxyduls ergiebt sich zunächst durch die grau-grüne Farbe — ein braungefärbtes Präparat werde verworfen — und die Löslichkeit desselben in verdünnter Salzsäure unter starkem Brausen. Die auf diese Weise erzielte salzsaure Lösung des zu prüfenden Präparates werde durch Chlorbaryum gar nicht oder doch nur sehr wenig getrübt: schwefelsaures Salz. Der Gehalt an Eisen ist in analoger Weise wie der des zuckerhaltigen Eisenhydroxyds zu bestimmen (s. S. 611). Entspricht der Gehalt des zu untersuchenden Präparates 20 Proc. kohlensaurem Eisenoxydul, so liefert 1 g desselben 0,138 g Eisenoxyd, Fe^2O^3:

$$2\,FeCO^3 : Fe^2O^3 = 0{,}2 : x; \quad x = 0{,}138.$$

(232) (160) (entsprechend 1 g von 20 Proc.).

2) Eisenoxyd- oder Ferrisalze.

In den Eisenoxyd- oder Ferrisalzen fungirt das Eisen als ein dreiwerthiges Element: $\overset{III}{Fe}$. Meist sind die Wasserstoffatome der Säuren, von denen sich die betreffenden Salze ableiten, durch 2 At. Eisen, welche dann einen sechswerthigen Atomcomplex bilden, ersetzt (s. S. 575 u. 581).

Schwefelsaures Eisenoxyd: $\overset{III}{Fe^2}(SO^4)^3$.

(Fe: 28,0, S: 24,0, O: 48,0) oder: (Fe^2O^3: 40,0, SO^3: 60,0).

Syn.: *Ferrum sulfuricum oxydatum*, schwefelsaures Eisen, Ferrisulfat.

Das schwefelsaure Eisenoxyd findet sich in Chile in hexagonalen, tafelförmigen Krystallen, welche 9 Mol. Krystallwasser enthalten und den Namen Coquimbit führen. Künstlich wird dasselbe dargestellt durch Oxydation von schwefelsaurem Eisenoxydul mittelst Salpetersäure, bei Gegenwart von Schwefelsäure.

Darstellung. 100 Thle. reinen schwefelsauren Eisenoxyduls werden in einer geräumigen, nur zur Hälfte gefüllten Porcellanschale in 100 Thln. destillirten Wassers und 17,5 Thln. reiner concentrirter Schwefelsäure unter Erwärmen gelöst. Hierauf erhitzt man die Flüssigkeit im Sandbade bis zum Kochen und fügt unter Umrühren in kleinen Portionen 30 Thle. reiner Salpetersäure oder so viel davon zu, bis alles Eisenoxydulsalz in Eisenoxydsalz verwandelt ist:

$$\underset{\text{Schwefels. Eisenoxydul}}{6\,FeSO^4} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{3\,H^2SO^4} + \underset{\text{Salpetersäure}}{2\,HNO^3}$$

$$= \underset{\text{Schwefels. Eisenoxyd}}{3\,Fe^2(SO^4)^3} + \underset{\text{Stickoxyd}}{2\,NO} + \underset{\text{Wasser}}{4\,H^2O}$$

Beim Zufügen von Salpetersäure zu der heissen Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul und Schwefelsäure nimmt zunächst die Flüssigkeit eine braunschwarze Farbe an in Folge einer Verbindung, welche das noch unveränderte Eisenoxydulsalz mit dem aus der Salpetersäure erzeugten Stickoxyd eingeht, bis plötzlich nach Zusatz einer zur vollständigen Oxydation ausreichenden Salpetersäuremenge die ganze Menge des Stickoxyds unter Aufschäumen und Bildung rother Dämpfe — in Folge der Oxydation des Stickoxyds zu Untersalpetersäure: NO^2, — frei wird. Die anfänglich braunschwarz gefärbte Flüssigkeit nimmt alsdann eine rothbraune Färbung an. Obschon dieser plötzliche Umschwung der Farbe zur Genüge die vollständige Umwandlung alles Eisenoxydulsalzes in Eisenoxydsalz anzeigt, so kann man sich jedoch weiter noch hiervon überzeugen, indem man eine Probe der Eisenlösung, nach der Verdünnung mit Wasser, mit frisch bereiteter Ferridcyankaliumlösung versetzt, wodurch noch vorhandenes Eisenoxydulsalz sich durch eine Blaufärbung — Turnbull's Blau — anzeigen würde.

Bei dem Eindampfen der auf diese Weise erzielten wässerigen Lösung bleibt das schwefelsaure Eisenoxyd als eine weisse, wasserfreie, krystallinische Masse zurück, welche an der Luft Feuchtigkeit anzieht und hierdurch zu einem gelbrothen Syrup zerfliesst. Fügt man zu der wässerigen Auflösung des schwefelsauren Eisenoxyds Ammoniak in geringerer Menge, als zur vollständigen Zerlegung in Eisenhydroxyd und schwefelsaures Ammonium erforderlich ist, so scheidet sich ein brauner Niederschlag von basischem Salz ab, dessen Zusammensetzung je nach den angewendeten Mengenverhältnissen eine verschiedene ist. Aehnliche Verbindungen entstehen, wenn man feuchtes schwefelsaures Eisenoxydul oder dessen Lösung längere Zeit an der Luft aufbewahrt, ebenso als Absatz aus natürlichen Vitriolwässern (Vitriolocker, Grubenschlamm). Auch die in der Natur als Carphosiderit, Raimondit, Fibroferrit, Copiapit etc. sich findenden Verbindungen bestehen aus basisch schwefelsaurem Eisenoxyd.

Schwefelsaure Eisenoxydlösung (Pharm. germ.).

Syn.: *Liquor ferri sulfurici oxydati*, flüssiges schwefelsaures Eisenoxyd.

Darstellung. Die aus 100 Thln. schwefelsauren Eisenoxyduls in der oben beschriebenen Weise durch Oxydation bereitete wässerige Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd werde im Sand- oder Wasserbade unter Umrühren bis zur Consistenz eines dicken Syrups eingedampft, der Rückstand alsdann in 100 Thln. destillirten Wassers gelöst und die klare Flüssigkeit noch mit so viel destillirtem Wasser versetzt, bis das specif. Gewicht derselben bei 15^0 C. 1,317 bis 1,319 beträgt. Die Ausbeute an *Liquor ferri sulfurici oxydati* wird circa 250 Thle. betragen, da 100 Thle. Eisenvitriol 71,9 Thle. wasserfreies schwefelsaures Eisenoxyd liefern:

$$\underset{(556)}{2(FeSO^4 + 7H^2O)} : \underset{(400)}{Fe^2(SO^4)^3} = 100 : x;\ x = 71,9.$$

Diese 71,9 Thle. wasserfreies schwefelsaures Eisenoxyd entsprechen 251,6 Thln. einer Lösung von 28,57 Proc. (specifisches Gewicht 1,317 bis 1,319):

$$28,57 : 100 = 71,9 : x;\ x = 251,6.$$

Eigenschaften. Die so gewonnene schwefelsaure Eisenoxydlösung bildet eine klare, bräunlich-gelbe, geruchlose Flüssigkeit von der Consistenz eines dünnen Syrups. Sie enthält 28,57 Proc. wasserfreies schwefelsaures Eisenoxyd: $Fe^2(SO^4)^3$, entsprechend einem Gehalte von 8 Proc. metallischem Eisen. Die Färbung der schwefelsauren Eisenoxydlösung ist bei weitem weniger intensiv als die der Eisenchloridlösung von gleichem Eisengehalte. Erwärmt man dagegen die officinelle Lösung des schwefelsauren Eisenoxyds, so nimmt die Färbung an Intensität zu, bis sie beim Kochen etwa der gleicht, welche eine Eisenchloridlösung von gleichem Eisengehalte in der Kälte besitzt. Beim Erkalten nimmt die Flüssigkeit wieder ihre ursprüngliche Farbe an. Dieser Farbenwechsel, welchen man bei dem Erwärmen der officinellen schwefelsauren Eisenoxydlösung beobachtet, findet vielleicht eine Erklärung in der theilweisen Zerlegung

in dunkelgefärbtes basisch schwefelsaures Eisenoxyd und in freie Schwefelsäure, die das neutrale Sulfat in der Wärme erleidet. Bei dem Erkalten findet eine Rückbildung von neutralem schwefelsaurem Eisenoxyd statt. Das schwefelsaure Eisenoxyd zeigt noch mehr Neigung zur Bildung basischer Salze, als dies bei dem Eisenchlorid der Fall ist. Kocht man eine concentrirte wässerige Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd, so macht sich nur eine Rothfärbung, aber keine Abscheidung von basischem Sulfat, bemerkbar. Letztere tritt dagegen um so leichter und in um so grösseren Mengen ein, je verdünnter die Auflösung des schwefelsauren Eisenoxyds ist. So trübt sich z. B. eine im Verhältnisse von 1 : 100 bereitete Lösung schon etwas unter 100° und scheidet beim Kochen reichliche Mengen von basisch schwefelsaurem Eisenoxyd ab. Ist die Verdünnung der schwefelsauren Eisenoxydlösung eine noch grössere, so tritt Trübung und Abscheidung von basischem Salze schon weit unter 100° ein. Die Lösung ist in gut verschlossenen Gefässen, vor Licht geschützt — um eine Reduction zu Eisenoxydulsalz zu vermeiden — aufzubewahren.

Prüfung. Die Prüfung der schwefelsauren Eisenoxydlösung erstreckt sich auf die Ermittelung des specif. Gewichts, sowie auf die eventuellen Verunreinigungen durch Oxydulsalz, die Salze des Kupfers, des Zinks und der Alkalimetalle. Ueber den Nachweis hiervon s. *Liquor ferri sesquichlorati*, S. 597.

Ein grösserer Gehalt an basisch schwefelsaurem Eisenoxyd macht sich einestheils durch die mehr oder minder rothe Farbe des *Liquor ferri sulfurici oxydati*, anderntheils aber auch durch die Trübung, welche derselbe bei dem Vermischen mit der vierfachen Menge Alkohols erleidet, bemerkbar.

Mit den Salzen der schwefelsauren Alkalien liefert das schwefelsaure Eisenoxyd krystallisirbare Doppelsalze von der Formel:

$$Fe^2(SO^4)^3 + M^2SO^4 + 24\,H^2O,$$

sogenannte Eisenalaune ($M = K, Na, NH^4$).

Schwefelsaures Eisenoxyd-Ammonium:

$$\overset{III}{Fe^2}(SO^4)^3(NH^4)^2SO^4 + 24\,H^2O.$$

(Fe: 11,62, S: 13,28, O: 26,56, N: 2,90, H: 0,83, H^2O: 44,81) oder:
(Fe^2O^3: 16,59, $(NH^4)^2O$: 5,40, SO^3: 33,20, H^2O: 44,81).

Syn.: *Ferrum sulfuricum oxydatum ammoniatum*, Ammoniak-Eisenalaun, Ferri-Ammoniumsulfat, schwefelsaures Eisenoxyd-Ammoniak.

Darstellung. 300 Thle. schwefelsaurer Eisenoxydlösung vom specif. Gewicht 1,317 bis 1,319 werden mit einer Lösung von 28 Thln. schwefelsauren Ammoniums in 100 Thln. Wassers gemischt und das Gemisch in einer Porcellanschale im Wasserbade zur Krystallisation eingedampft:

$Fe^2(SO^4)^3$	+	$(NH^4)^2SO^4$	=	$Fe^2(SO^4)^3 + (NH^4)^2SO^4$
Schwefels. Eisenoxyd		Schwefelsaures Ammonium		Ammoniak-Eisenalaun

An Stelle einer Lösung von 28 Thln. festen schwefelsauren Ammoniums in 100 Thln. Wasser kann auch eine Flüssigkeit verwendet werden, welche man durch Neutralisation von 72 Thln. Ammoniakflüssigkeit vom specif. Gewicht 0,960 mit verdünnter Schwefelsäure erhält. Die abgeschiedenen Krystalle sind nach dem Abtropfen bei gewöhnlicher Temperatur zwischen Fliesspapier zu trocknen, und alsdann in gut verschlossenen Gefässen, vor Licht geschützt, aufzubewahren.

Eigenschaften. Der Ammoniak-Eisenalaun bildet amethystfarbene, durchsichtige, octaëdrische Krystalle, welche an der Luft oberflächlich verwittern. Die Krystalle lösen sich in 3 Thln. Wassers von 15°. Die verdünnten Auflösungen des schwefelsauren Eisenoxyd-Ammoniums neigen sehr zur Zersetzung, indem sich schon bei längerem Stehen in der Kälte, schneller beim Erwärmen, grössere oder geringere Mengen von basisch schwefelsaurem Eisenoxyd ausscheiden.

Prüfung. Auf einen Gehalt an Eisenoxydul-, an Zink-, Kupfer- oder Alkalisalz werde der Ammoniakeisenalaun in der unter *Liquor ferri sesquichlorati*, S. 597, angegebenen Weise geprüft.

Ein Gehalt an gewöhnlichem Alaun (Aluminiumalaun) wird erkannt, indem man die wässerige Lösung des Präparates mit überschüssiger Kalilauge erwärmt, wodurch Eisenhydroxyd abgeschieden und Ammoniak frei gemacht wird, wogegen das Aluminiumhydroxyd in Lösung bleibt. Fügt man zu dem Filtrate Salmiaklösung, oder macht man dasselbe zunächst mit Salzsäure sauer und setzt dann kohlensaure Ammoniumlösung im Ueberschusse zu, so scheidet sich bei Anwesenheit von gewöhnlichem Alaun ein weisser Niederschlag von Aluminiumhydroxyd ab, wogegen bei dessen Abwesenheit die Flüssigkeit klar bleibt.

Phosphorsaures Eisenoxyd: $\overset{III}{Fe}{}^2(PO^4)^2$. Das phosphorsaure Eisenoxyd entsteht als ein wasserhaltiger, weisser Niederschlag beim Vermischen von Eisenchloridlösung mit einer Lösung von gewöhnlichem phosphorsaurem Natrium. In Wasser und Essigsäure ist der Niederschlag unlöslich, leicht löslich dagegen in Salzsäure. Bei 50° getrocknet hat das Salz die Zusammensetzung $Fe^2(PO^4)^2 + 8 H^2O$, bei 100° getrocknet: $Fe^2(PO^4)^2 + 4 H^2O$.

Basisch phosphorsaure Eisenoxyde wechselnder Zusammensetzung sind im Raseneisensteine, Karphosiderit etc. enthalten.

Pyrophosphorsaures Eisenoxyd: $\overset{III}{Fe}{}^4(P^2O^7)^3 + 9 H^2O$.

(Fe: 24,67, P: 20,48, O: 37,01, H^2O: 17,84) oder:
(Fe^2O^3: 35,24, P^2O^5: 46,92, H^2O: 17,84).

Syn.: *Ferrum pyrophosphoricum oxydatum*, pyrophosphorsaures Eisen, Ferripyrophosphat.

Darstellung. 100 Thle. Eisenchloridlösung vom specif. Gewicht 1,463 bis 1,465 werden mit 100 Thln. destillirten Wassers verdünnt, und in diese Flüssigkeit unter Umrühren eine Lösung von 100 Thln. krystallisirten pyrophosphorsauren Natriums in 500 Thln. destillirten Wassers gegossen:

$$2\,Fe^2Cl^6 + 3\,Na^4P^2O^7 = Fe^4(P^2O^7)^3 + 12\,NaCl$$

Eisenchlorid — Pyrophosphorsaures Natrium — Pyrophosphorsaures Eisen — Chlornatrium

Den entstandenen Niederschlag sammelt man nach dem vollständigen Absetzen auf einem Filter, wäscht ihn mit kleinen Mengen kalten Wassers aus, bis in dem mit Salpetersäure angesäuerten Filtrate salpetersaure Silberlösung keine Chlorreaction mehr hervorruft, und trocknet ihn schliesslich bei gewöhnlicher Temperatur. Die Ausbeute an pyrophosphorsaurem Eisenoxyd wird etwa 60 Thle. betragen.

Eigenschaften. Das pyrophosphorsaure Eisenoxyd bildet ein weisses, amorphes Pulver, welches in Wasser nur sehr wenig löslich ist, leicht aber von Salzsäure aufgelöst wird. In frisch gefälltem Zustande löst es sich in einem Ueberschusse von pyrophosphorsaurem Natrium und in citronensaurem Ammonium auf.

Pyrophosphorsaures Eisenoxyd-Natrium.

Syn.: *Natrium pyrophosphoricum ferratum, Ferro-natrium pyrophosphoricum.*

Geschichtliches. Das pyrophosphorsaure Eisenoxyd-Natrium ist zuerst 1848 von Fleitmann und Henneberg dargestellt worden.

Der lufttrockne Niederschlag von pyrophosphorsaurem Eisenoxyd löst sich allmälig in einer Lösung von pyrophosphorsaurem Natrium unter Bildung eines Doppelsalzes: Pyrophosphorsaures Eisenoxyd-Natrium, auf. Um letztere Verbindung zu erzeugen, ist es jedoch nicht nothwendig, erst reines pyrophosphorsaures Eisenoxyd zu bereiten, sondern es lässt sich dieselbe auch bereiten, indem man Lösungen von pyrophosphorsaurem Natrium und Eisenchlorid in geeigneten Mengenverhältnissen mit einander mischt. Versetzt man nämlich eine Lösung von pyrophosphorsaurem Natrium allmälig mit verdünnter Eisenchloridlösung, so löst sich der gebildete Niederschlag so lange leicht wieder auf, bis auf 6 Mol. pyrophosphorsaures Natrium 2 Mol. Eisenchlorid verbraucht sind:

$$6\,(Na^4P^2O^7 + 10\,H^2O) + 2\,Fe^2Cl^6$$

Pyrophosphorsaures Natrium (2676) — Eisenchlorid (650 = 1494,2 Lösung von 43,5 Proc.)

$$= [Fe^4(P^2O^7)^3 + 3\,Na^4P^2O^7] + 12\,NaCl + 60\,H^2O$$

Pyrophosphors. Eisenoxyd-Natrium — Chlornatrium — Wasser

Wendet man auf 5 Mol. pyrophosphorsaures Natrium 2 Mol. Eisenchlorid an, so erfolgt die vollständige Lösung des gebildeten pyrophosphorsauren Eisenoxyds erst nach einigen Tagen. Die Flüssigkeit enthält dann eine Doppelverbindung von der Zusammensetzung $[Fe^4(P^2O^7)^3 + 2\,Na^4P^2O^7]$:

$$5\,(Na^4P^2O^7 + 10\,H^2O) + 2\,Fe^2Cl^6$$

Pyrophosphorsaures Natrium (2230) — Eisenchlorid (650 = 1494,2 Lösung von 43,5 Proc.)

$= [Fe^4(P^2O^7)^3 + 2\,Na^4P^2O^7]$ Pyrophosphorsaures Eisenoxyd-Natrium $+$ $12\,NaCl$ Chlornatrium $+$ $50\,H^2O$ Wasser

Darstellung. 200 Thle. fein zerriebenes pyrophosphorsaures Natrium werden in einem Kolben mit 400 Thln. kalten destillirten Wassers übergossen, und diesem Gemische unter stetem Umschwenken eine Lösung von 81 Thln. flüssigem Eisenchlorid (vom specif. Gewichte 1,463 bis 1,465) in 220 Thln. destillirten Wassers in kleinen Portionen derartig zugesetzt, dass man nicht eher eine zweite Portion dieser Lösung zufügt, bis der durch die erste entstandene Niederschlag von pyrophosphorsaurem Eisenoxyd in dem im Ueberschusse vorhandenen pyrophosphorsauren Natrium sich wieder vollständig gelöst hat. Die auf diese Weise gewonnene grünliche Lösung wird nach der Filtration mit 1000 Thln. Alkohols gemischt, der dadurch entstandene Niederschlag nach dem Absetzen auf einem Filter gesammelt, mit etwas Alkohol nachgewaschen, zwischen Fliesspapier gepresst und bei gelinder Wärme getrocknet.

Eigenschaften. Das nach vorstehender Vorschrift bereitete Präparat ist ein Gemisch aus pyrophosphorsaurem Eisenoxyd-Natrium, pyrophosphorsaurem Natrium und Chlornatrium. Es bildet ein weisses, amorphes Pulver, welches sich bei 15° in 20 Thln. Wassers langsam zu einer grünlichen Flüssigkeit löst, aus welcher durch Alkohol das Salz wieder gefällt wird. Wird die wässerige Lösung gekocht, so scheidet sich ein weisser Niederschlag von phosphorsaurem Eisenoxyd ab. Das Präparat ist in gut verschlossenen Gefässen aufzubewahren, weil dasselbe bei Zutritt Kohlensäure enthaltender Luft eine theilweise Umwandlung in phosphorsaures Eisenoxyd erleidet und hierdurch in Wasser unlöslich wird.

Die wässerige Auflösung des pyrophosphorsauren Eisenoxyd-Natriums zeigt in verschiedener Beziehung ein abweichendes Verhalten von den Lösungen anderer Eisenoxydsalze. Fügt man zu der wässerigen Auflösung des pyrophosphorsauren Eisenoxyd-Natriums Ammoniakflüssigkeit, so färbt sich dieselbe, namentlich beim Erwärmen, roth, ohne dass jedoch dadurch ein Niederschlag gebildet wird. Ebenso wenig verursachen kohlensaures Ammonium und saure kohlensaure Alkalien eine Fällung. Kalium- und Natriumhydroxyd fällen aus der Lösung des pyrophosphorsauren Eisenoxyd-Natriums Eisenhydroxyd; Mineralsäuren, Phosphorsäure ausgenommen, sowie verschiedene Salze, wie z. B. Chlornatrium, Chlorammonium, Eisenchlorid, Jodkalium, scheiden daraus pyrophosphorsaures Eisenoxyd ab.

Rhodankaliumlösung ruft erst dann die für die Eisenoxydsalze so charakteristische Rothfärbung hervor, wenn die Lösung des pyrophosphorsauren Eisenoxyd-Natriums zuvor mit Salzsäure oder Schwefelsäure angesäuert ist, ebenso bewirkt Ferrocyankalium nur unter letzteren Bedingungen eine Abscheidung von Berlinerblau.

Schwefelwasserstoff färbt die Lösung des pyrophosphorsauren Eisenoxyd-Natriums braun, ohne dass sich Schwefel dabei abscheidet; Schwefelammonium veranlasst zunächst nur eine grüne Färbung und erst nach einiger Zeit eine Fällung von Schwefeleisen.

Auch als sogenanntes Blätterpräparat hat das pyrophosphorsaure Eisenoxyd-Natrium Anwendung gefunden. In letzterer Gestalt wird dasselbe erhalten, wenn man eine concentrirte Lösung des Salzes mittelst eines Pinsels auf Glasplatten streicht, diese dann bei mässiger Temperatur trocknen lässt und alsdann den dünnen Ueberzug mit einem Messer loslöst.

Schwefelverbindungen des Eisens.

Der Schwefel verbindet sich mit dem Eisen in mehreren Verhältnissen. Diese sind:

FeS : Einfach-Schwefeleisen,
Fe^2S^3: Anderthalb-Schwefeleisen,
FeS^2 : Zweifach-Schwefeleisen.

Einfach-Schwefeleisen: FeS.

(Fe: 63,63, S: 36,37.)

Syn.: *Ferrum sulfuratum*, Ferrosulfid, Eisensulfür.

Das Einfach-Schwefeleisen findet sich in kleiner Menge in vielen Meteorsteinen.

Darstellung. Das Eisen vereinigt sich mit dem Schwefel schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn man ein inniges Gemenge von Eisenfeile und Schwefel mit Wasser befeuchtet einige Zeit sich selbst überlässt. Schneller findet die Vereinigung bei Anwendung von Wärme statt. Zu diesem Behufe bringt man in einen irdenen Tiegel schichtenweise 6 Thle. Eisenfeile und 4 Thle. Schwefel, bedeckt alsdann den Tiegel mit einem Deckel, erhitzt die Masse bis zum ruhigen Schmelzen, hält dieselbe einige Zeit im Fluss und giesst sie schliesslich auf eine kalte Eisenplatte aus.

Eigenschaften. Das unter Anwendung von Wärme aus Eisen und Schwefel bereitete Einfach-Schwefeleisen bildet schwere, krystallinische, metallglänzende Massen von dunkelgrauer bis grauschwarzer Farbe. Durch Glühen von Eisenoxyduloxyd in einem Strome trocknen Schwefelwasserstoffgases wird das Einfach-Schwefeleisen in citronengelben bis schwarzen, hexagonalen Prismen erhalten. Das specif. Gewicht des Einfach-Schwefeleisens beträgt 4,7.

In Wasser ist das Einfach-Schwefeleisen unlöslich, von Säuren wird es leicht gelöst. Mit Salzsäure oder mit verdünnter Schwefelsäure übergossen, liefert das Einfach-Schwefeleisen reichliche Mengen von Schwefelwasserstoff und dient es daher zur Darstellung dieses Gases (s. S. 135). Bei Luftabschluss lässt sich das Einfach-Schwefeleisen selbst bis zur Weissgluth erhitzen, ohne eine Zersetzung dabei zu erleiden. Erhitzt man es jedoch bei Luftzutritt, so wird es bei mässiger Temperatur in schwefelsaures Eisenoxydul verwandelt; bei stärkerem Erhitzen dagegen

entweicht Schwefligsäureanhydrid und Eisenoxyd bleibt zurück. An feuchter Luft erleidet das Einfach-Schwefeleisen schon bei gewöhnlicher Temperatur eine Zersetzung, indem es sich theilweise in schwefelsaures Eisenoxydul verwandelt.

Aus den Lösungen von Eisenoxydul- oder von Eisenoxydsalzen scheidet sich das Einfach-Schwefeleisen durch Zusatz von Schwefelalkalimetallen als ein schwarzer, wasserhaltiger Niederschlag ab, welcher sich an der Luft rasch oxydirt.

Anderthalb-Schwefeleisen: Fe^2S^3. Diese Verbindung entsteht als eine gelbgraue Masse, wenn man Einfach-Schwefeleisen mit Schwefel mengt und das Gemisch bis zur schwachen Rothgluth erhitzt. Das Anderthalb-Schwefeleisen lässt sich als das Sulfanhydrid des in isolirtem Zustande nicht bekannten, aber in Verbindungen existirenden Hydrosulfids: FeS — SH, betrachten. Solche von dem Eisenhydrosulfid sich ableitende Verbindungen sind z. B. Kaliumeisensulfid: FeS — SK, Natriumeisensulfid: FeS — SNa, Silbereisensulfid: FeS — SAg, Kupfereisensulfid: $(Fe S)^2 = S^2Cu^2$ etc. Letztere Verbindung findet sich in der Natur als Kupferkies.

Zweifach-Schwefeleisen: FeS^2. Das Zweifach-Schwefeleisen findet sich in der Natur in grosser Verbreitung, und zwar kommt es sowohl in krystallinischen Massen, als auch in wohl ausgebildeten Krystallen vor. In krystallisirtem Zustande tritt das Zweifach-Schwefeleisen dimorph auf, indem es sich in messinggelben, regulären, würfelförmigen Krystallen als Schwefelkies oder Eisenkies und in graugelben, rhombischen Krystallen als Speerkies oder Wasserkies findet.

Künstlich wird das Zweifach-Schwefeleisen erhalten durch Erhitzen eines innigen Gemisches von fein vertheiltem Eisen mit überschüssigem Schwefel, oder von Eisensulfür mit Schwefel, auf eine Temperatur, welche noch unter der Glühhitze liegt.

Der Schwefelkies ist so hart, dass er am Stahl Funken giebt. Von verdünnten Säuren wird er kaum angegriffen. Bei Luftabschluss erhitzt, verliert er einen Theil seines Schwefels und es bleibt eine schwefelärmere Verbindung zurück, welche meistens entsprechend dem Eisenoxyduloxyd zusammengesetzt ist: Fe^3S^4 (s. Gewinnung des Schwefels S. 128). An der Luft erhitzt wird der grösste Theil des Schwefels zu Schwefligsäureanhydrid oxydirt und dient daher der Schwefelkies als Material zur Darstellung von Schwefelsäure (s. S. 144).

Der Speerkies zeichnet sich durch eine leichte Zersetzbarkeit aus, indem er an feuchter Luft unter beträchtlicher Wärmeentwickelung sich zu schwefelsaurem Eisenoxydul oxydirt — verwittert. Steinkohlenlager, welche grössere Mengen von Speerkies enthalten, neigen daher leicht zur Selbstentzündung. In Folge dieser leichten Umwandlung in Eisenvitriol findet der Speerkies zur Darstellung dieses Salzes Verwendung.

Eine weitere in der Natur vorkommende Schwefelverbindung des Eisens ist der Magnetkies, welcher in braungelben, metallglänzenden, magnetischen, hexagonalen Krystallen sich findet. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel Fe^7S^8, vielleicht auch der Formel Fe^8S^9.

Mangan, Mn.

Atomgewicht 55, vierwerthig.

Geschichtliches. Der Braunstein, das in der Natur am häufigsten vorkommende Manganerz, war bereits den älteren Chemikern bekannt, jedoch wurde er meist mit Magneteisenstein verwechselt. Erst im Jahre 1740 wurde er von Pott und mit grösserer Bestimmtheit im Jahre 1774 von Scheele als ein eigenthümliches, von den Eisenerzen wesentlich verschiedenes Mineral erkannt. Das Metall selbst stellte zuerst Gahn im Jahre 1774 dar; später sind von St. Claire-Deville und von Brunner zweckmässigere Methoden seiner Darstellung gegeben worden.

Vorkommen. Das Mangan findet sich in der Natur als ein häufiger Begleiter des Eisens, dem es überhaupt in seinen Eigenschaften sehr nahe steht. Im gediegenen Zustande scheint das Mangan nur in kleinen Mengen in dem Meteoreisen vorzukommen. Am verbreitetsten sind die Sauerstoffverbindungen desselben, von denen das Mangansuperoxyd MnO^2, als Pyrolusit oder Braunstein in grösseren Mengen auftritt. Ferner findet sich das Mangan noch als Braunit: Mn^2O^3, als Manganit: $Mn^2O^3 + H^2O$, als Hausmannit: Mn^3O^4, als Manganspath: $MnCO^3$, als Manganblende: MnS, sowie in kleinerer Menge in vielen Mineralien, in der Ackererde und in dem pflanzlichen und thierischen Organismus.

Darstellung. Das Mangan kann aus seinen Sauerstoffverbindungen nicht durch Wasserstoff reducirt werden, wohl aber durch Kohle, jedoch erst bei sehr hoher Temperatur. Um das Mangan darzustellen, erhitzt man Manganoxyduloxyd mit Kohle und entwässertem Borax auf die höchste, im Gebläseofen zu erreichende Temperatur, oder man trägt ein Gemenge von Manganchlorür, Flussspath und Natrium in kleinen Mengen in einen zum Glühen erhitzten hessischen Tiegel ein.

Eigenschaften. Das Mangan ist ein sehr schwer schmelzbares, hartes, sprödes Metall von grau-weisser, einen Stich ins Röthliche zeigender Farbe. Es hat ein specif. Gew. von 7,2. Das metallische Mangan besitzt eine sehr grosse Verwandtschaft zum Sauerstoff; es oxydirt sich daher an feuchter Luft schon bei gewöhnlicher Temperatur und zersetzt, in gepulvertem Zustande, das Wasser bei einer Temperatur, die wenig über 20^0 liegt. Von Säuren wird das Mangan leicht unter Entwickelung von Wasserstoff gelöst. Das Mangan ist schwach magnetisch. Im reinen Zustande hat dasselbe keine Anwendung gefunden, wohl aber als Legirung mit Eisen bei der Darstellung von Stahl und mit Kupfer und Zink zur Herstellung der Manganbronze.

Die sauerstoffreicheren Oxyde des Mangans entwickeln beim Erwärmen mit Salzsäure Chlor, während sich gleichzeitig die der niedrigsten Sauerstoffverbindung, dem Manganoxydul: MnO, entsprechende Chlorverbindung, das Manganchlorür: $MnCl^2$, bildet. Mit concentrirter Schwefel-

säure erwärmt, entwickeln die sauerstoffreicheren Oxyde des Mangans Sauerstoff unter Bildung von schwefelsaurem Manganoxydul: $MnSO^4$.

Erkennung. Eine der empfindlichsten Reactionen, welche man zum Nachweise des Mangans benutzt, beruht auf der Bildung des blaugrünen mangansauren Natriums, Na^2MnO^4. Zu diesem Behufe mischt man eine Probe der zu prüfenden Verbindung mit etwa der 3-fachen Menge wasserfreien kohlensauren Natriums und schmilzt dieselbe unter Zusatz von etwas Salpeter auf dem Platinbleche. War Mangan in dem Untersuchungsobjecte vorhanden, so zeigt die Schmelze nach dem Erkalten eine blaugrüne Färbung. Dieselbe Reaction lässt sich auch am Oehr eines Platindrahtes in der äusseren, oxydirenden Löthrohrflamme ausführen. Hierbei entsteht eine blaugrün gefärbte Perle, deren Färbung in der inneren, reducirenden Löthrohrflamme verschwindet und bei Einbringen in die äussere oxydirende Löthrohrflamme wieder zum Vorschein kommt.

Soll das Mangan in Mineralien nachgewiesen werden, welche sehr eisenreich und dabei sehr arm an Mangan sind, so löst man dieselben in Königswasser auf, neutralisirt die filtrirte Lösung annähernd mit kohlensaurem Natrium und erhitzt alsdann dieselbe mit überschüssigem essigsaurem Natrium einige Zeit zum Kochen. Hierdurch scheidet sich das Eisen als basisch essigsaures Eisenoxyd ab, während das Mangan in Lösung bleibt und im Filtrate durch Schwefelammonium in Gestalt von Schwefelmangan gefällt werden kann. Letzteres ist dann, wie oben erörtert, auf Mangan zu prüfen.

Eine weitere empfindliche Manganreaction ist folgende: In einem Reagenzglase erhitzt man etwas Bleisuperoxyd oder etwas Mennige mit überschüssiger, mässig verdünnter Salpetersäure, fügt hierzu die salpetersaure, von Salzsäure freie Lösung der auf Mangan zu prüfenden Substanz und erhitzt zum Kochen. Nach dem Absetzen des überschüssigen Bleisuperoxydes, erscheint bei Gegenwart von Mangan die überstehende Flüssigkeit roth gefärbt. Das zu dieser Reaction angewendete Bleisuperoxyd oder die Mennige ist jedoch zuvor in gleicher Weise erst auf die Abwesenheit von Mangan zu prüfen.

Die Lösungen der Mangansalze werden durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt; Schwefelammonium scheidet daraus fleischrothes Schwefelmangan: MnS, ab, welches selbst in Essigsäure leicht löslich ist.

Kalium- und Natriumhydroxyd scheiden aus den Lösungen der Manganoxydulsalze weisses, in einem Ueberschusse des Fällungsmittels unlösliches, in Salmiaklösung lösliches Manganhydroxydul: $Mn(OH)^2$, ab. Letzterer Niederschlag nimmt jedoch an der Luft bald eine braune Farbe an, indem er sich theilweise zu Manganhydroxyd: $Mn^2(OH)^6$, oxydirt und sich dann nicht mehr in Salmiak vollständig löst.

Ammoniakflüssigkeit scheidet aus neutralen und von Ammoniaksalzen freien Lösungen der Manganoxydulsalze, ähnlich dem Kalium- und Natriumhydroxyd, das Mangan theilweise als Hydroxydul: $Mn(OH)^2$,

ab. Enthält die Manganlösung jedoch freie Säure oder Ammoniaksalze, so entsteht durch Ammoniak zunächst kein Niederschlag, indem das Manganhydroxydul durch die gebildeten oder bereits vorhandenen Ammoniaksalze in Lösung gehalten wird. Bei Luftzutritt färben sich indessen derartige ammoniakalische Manganlösungen braun und scheiden allmälig Manganhydroxyd: $Mn^2(OH)^6$, ab.

Die kohlensauren, phosphorsauren und oxalsauren Salze der Alkalien geben in der Lösung von Mangansalzen weisse Niederschläge der entsprechenden Manganverbindungen.

Die Borax- oder Phosphorsalzperle wird durch alle Mangansalze in der oxydirenden, äusseren Löthrohrflamme amethystroth gefärbt; in der inneren, reducirenden Löthrohrflamme verschwindet die Färbung wieder.

Quantitative Bestimmung. Die quantitative Bestimmung des Mangans geschieht gewöhnlich durch Fällung der Lösung seiner Oxydulsalze mittelst kohlensauren Natriums und Ueberführung des aus kohlensaurem Manganoxydul bestehenden Niederschlages in Manganoxyduloxyd: Mn^3O^4. Zu diesem Behufe fügt man zur Lösung des Mangans, welches als Oxydul- oder als Oxydsalz vorhanden sein muss, kohlensaure Natriumlösung bis zur schwach alkalischen Reaction, dampft die Mischung bis nahe zur Trockne ab, nimmt den Rückstand mit heissem Wasser auf, filtrirt das abgeschiedene basisch kohlensaure Mangan ab und wäscht es sorgfältig mit heissem Wasser aus. Nach dem Trocknen wird letzteres im Platintiegel längere Zeit bei Luftzutritt bis zum constanten Gewichte stark geglüht und dann nach dem Erkalten im Exsiccator als Manganoxyduloxyd: Mn^3O^4, gewogen. Die Berechnung des Manganoxyduloxyds auf Mangan geschieht nach dem Ansatze:

$$\underset{(229)}{Mn^3O^4} : \underset{(165)}{3\,Mn} = \text{gefundene Menge } Mn^3O^4 : x$$

Enthält die Lösung des zu bestimmenden Mangansalzes Ammoniaksalze, so sind dieselben durch Kochen mit überschüssigem kohlensaurem Natrium zu zerstören. In Lösungen von mangansauren- und übermangansauren Salzen ist das Mangan vor der Fällung durch Erhitzen mit überschüssiger Salzsäure zu Oxydulsalz zu reduciren.

Auch als Schwefelmangan: MnS, lässt sich das Mangan, nachdem es aus den Oxydulsalzlösungen durch Schwefelammonium abgeschieden worden ist, entsprechend dem Zink (s. S. 555), zur Wägung bringen.

Haloidverbindungen des Mangans.

Manganchlorür: $MnCl^2$. Im wasserfreien Zustande wird das Manganchlorür durch vorsichtiges Glühen seiner Verbindung mit Chlorammonium: $MnCl^2 + 2\,NH^4Cl$, als eine hellrothe, blätterig-krystallinische, leicht schmelzbare Masse erhalten, welche an feuchter Luft allmälig zerfliesst. Aus der concentrirten Lösung scheidet sich das Salz in röthlichen, monoklinen Tafeln, welche 4 Mol. Krystallwasser enthalten: $MnCl^2 + 4\,H^2O$, ab. In reichlicher Menge erhält man das Manganchlorür als Nebenproduct bei der Darstellung von Chlor aus Braunstein und Salzsäure, wo es neben Eisenchlorid etc. sich in dem Rückstande befindet. Um dasselbe, frei von Eisen, aus dieser Lösung abzuscheiden, verdampft man die filtrirte Flüssigkeit zur Trockne, um die freie Säure zu ver-

jagen, verdünnt den Rückstand mit Wasser und kocht die Lösung mit so viel kohlensaurem Manganoxydul, dass eine Probe der abfiltrirten Flüssigkeit auf Zusatz von gelbem Blutlaugensalz völlig weiss und nicht mehr bläulich gefällt wird. Hierauf filtrirt man die Manganchlorürlösung und dampft sie zur Krystallisation ein. Das zur Abscheidung des Eisens erforderliche kohlensaure Mangan bereitet man aus einem Theile der eisenhaltigen Manganlösung durch Fällen mit kohlensaurem Natrium und Auswaschen des erhaltenen Niederschlages.

Ein Manganchlorid von der Zusammensetzung Mn^2Cl^6 ist nicht isolirbar. Dasselbe scheint sich zu bilden bei dem Auflösen von Manganhydroxyd in Salzsäure. Diese Verbindung ist jedoch ebenso wie das bei dem Auflösen von Mangansuperoxyd in Salzäure zuerst sich bildende Mangantetrachlorid: $MnCl^4$ (s. S. 159), so wenig beständig, dass es schon bei niedriger Temperatur fortwährend Chlor entwickelt und sich in Folge dessen in Manganchlorür verwandelt.

Sauerstoff- und Sauerstoff-Wasserstoffverbindungen des Mangans.

Das Mangan verbindet sich mit dem Sauerstoff in sechs Mengenverhältnissen zu Oxyden von sehr verschiedenem chemischem Charakter. Diese sind:

MnO: Manganoxydul,
Mn^2O^3: Manganoxyd,
Mn^3O^4: Manganoxyduloxyd,
MnO^2: Mangansuperoxyd,
MnO^3: Mangansäureanhydrid,
Mn^2O^7: Uebermangansäureanhydrid.

Manganoxydul: MnO. Das Manganoxydul wird als ein grünliches Pulver erhalten beim Erhitzen von kohlensaurem Mangan oder von einem der sauerstoffreicheren Oxyde des Mangans im Wasserstoffstrome. Dasselbe ist eine starke Salzbasis und löst sich daher in Säuren leicht auf, unter Bildung von Manganoxydulsalzen. An der Luft erhitzt geht das Manganoxydul in Manganoxyduloxyd über.

Manganhydroxydul: $Mn(OH)^2$. Das dem Manganoxydul entsprechende Hydroxydul entsteht als ein weisser, flockiger Niederschlag durch Fällung eines Manganoxydulsalzes mit Kali- oder Natronlauge. Ueber das Verhalten dieser Verbindung s. S. 630.

Manganoxyd: Mn^2O^3. Das Manganoxyd findet sich in der Natur als Braunit in braunschwarzen, glänzenden, sehr harten Quadratoctaëdern. Künstlich wird es als ein braunschwarzes Pulver bei vorsichtigem Erhitzen von Manganhydroxyd, von Mangansuperoxyd oder von salpetersaurem Manganoxydul erhalten. Das Manganoxyd ist eine sehr schwache Salzbasis und lässt sich in Folge dessen nur schwierig mit Säuren zu Manganoxydsalzen verbinden. In heisser Salzsäure löst es sich unter Entwickelung von Chlor als Manganchlorür auf.

Manganhydroxyd: $Mn^2(OH)^6$. Das Manganhydroxyd scheidet sich als ein braunschwarzes Pulver aus, wenn man die mit Salmiak und Ammoniak versetzte Lösung eines Manganoxydulsalzes der Einwirkung der Luft aussetzt. Auch das gefällte Manganhydroxydul geht bei Berührung mit der Luft allmälig in das Hydroxyd über (s. S. 630). Von kalter Salzsäure wird das Manganhydroxyd zu einer dunkelbraunen, vielleicht Manganchlorid: Mn^2Cl^6, enthaltenden Flüssigkeit gelöst, die jedoch schon bei gelinder Erwärmung Manganchlorür: $MnCl^2$, und freies Chlor liefert.

Ein Manganhydroxyd von der Zusammensetzung $MnO^2(OH)^2 = Mn^2O^3 + H^2O$ findet sich als Manganit in der Natur in schwarzen, rhombischen Säulen.

Manganoxyduloxyd: Mn^3O^4. Das Manganoxyduloxyd findet sich in der Natur als Hausmannit in braunschwarzen Quadratoctaëdern. Künstlich wird dasselbe als ein braunes Pulver durch längeres Glühen von Mangansuperoxyd oder von einem der Hydroxyde oder der Oxyde des Mangans, oder von kohlensaurem Manganoxydul bei Luftzutritt erhalten. Von Salzsäure wird es unter Entwickelung von Chlor als Manganchlorür gelöst.

Mangansuperoxyd: MnO^2.

(Mn: 63,22, O: 36,78.)

Syn.: *Manganum hyperoxydatum*, Braunstein, Pyrolusit.

Geschichtliches. Schon im Alterthume scheint der Braunstein sowohl zum Färben, als auch zum Entfärben des Glases verwendet worden zu sein. Häufig wurde jedoch damit der Magneteisenstein verwechselt. Albertus Magnus bezeichnete im 13. Jahrhundert den Braunstein als Magnesia. Erst bei Basilius Valentinus (15. Jahrhundert) findet sich der deutsche Name Braunstein. Die nähere Kenntniss dieses Minerals fehlte jedoch den älteren Beobachtern und wurde dasselbe daher noch im Anfange des 18. Jahrhunderts zu den Eisenerzen gezählt, bis im Jahre 1740 Pott zeigte, dass der Braunstein kein Eisen enthalte und Scheele im Jahre 1774 den Nachweis führte, dass in demselben ein eigenthümliches Metall enthalten sei.

Das Mangansuperoxyd ist das in der Natur am häufigsten vorkommende Manganmineral; als solches führt es den Namen Pyrolusit oder Braunstein. Als Polianit bezeichnet man ein stahlglänzendes, in kurzen Prismen krystallisirendes Mangansuperoxyd. Grössere Braunsteinlager finden sich in Thüringen, am Harz, im Erzgebirge, an der Lahn, in Mähren, in Spanien, auf Neu-Seeland etc. Der Braunstein krystallisirt in stahlgrauen, mehr oder minder metallglänzenden, rhombischen Säulen, gewöhnlich kommt er jedoch in derben oder faserig-strahligen Massen vor.

Künstlich wird das Mangansuperoxyd erhalten durch vorsichtiges Erhitzen von Manganoxydul mit chlorsaurem Kalium; durch wiederholtes Behandeln von Manganoxyd oder von Manganoxyduloxyd mit heisser concentrirter Salpetersäure; oder durch vorsichtiges Erhitzen des Mangan-

superoxydhydrates. (Vgl. auch S. 161: Mangansuperoxydregeneration.) Von den anderen oxydischen Manganerzen unterscheidet sich der Braunstein durch die Farbe des Striches. Während der Braunstein auf Papier oder auf rauhem Porzellan grauschwarz abfärbt und zerrieben auch ein grauschwarzes, graphitfarbiges Pulver liefert, geben die übrigen Manganerze einen braunen Strich und liefern ein mehr oder weniger braun gefärbtes Pulver.

Das specif. Gewicht des Braunsteins schwankt zwischen 4,7 und 5,1.

Das Mangansuperoxyd ist in seinem Verhalten gegen Agentien ein ziemlich indifferenter Körper. Von Wasser, von Salpetersäure — von verdünnter sowohl, als auch von concentrirter — sowie von verdünnter Schwefelsäure, wird dasselbe gar nicht angegriffen. Concentrirte Schwefelsäure verwandelt das Mangansuperoxyd beim Erwärmen, unter Abgabe von Sauerstoff, je nach der dabei obwaltenden Temperatur in schwefelsaures Manganoxyd: $Mn^2(SO^4)^3$, oder in schwefelsaures Manganoxydul: $MnSO^4$. Mischt man Mangansuperoxyd oder Braunstein mit concentrirter Schwefelsäure, so zeigt sich in der Kälte keine Einwirkung. Bei 100^0 wird allmälig, unter Entwickelung von Sauerstoff, schwefelsaures Manganoxyd: $Mn^2(SO^4)^3$, gebildet:

$2\,MnO^2$	+	$3\,H^2SO^4$	=	$Mn^2(SO^4)^3$	+	$3\,H^2O$	+	O
Mangansuperoxyd		Schwefelsäure		Schwefelsaures Manganoxyd		Wasser		Sauerstoff

Findet die Einwirkung der Schwefelsäure auf Mangansuperoxyd bei höherer Temperatur (über 200^0) statt, so wird nur schwefelsaures Manganoxydul: $MnSO^4$, gebildet:

MnO^2	+	H^2SO^4	=	$MnSO^4$	+	H^2O	+	O
Mangansuperoxyd		Schwefelsäure		Schwefelsaures Manganoxydul		Wasser		Sauerstoff

Bei Gegenwart leicht oxydirbarer organischer Substanzen, wie Zucker, Oxalsäure etc., ebenso bei Anwesenheit von Wasserstoffsuperoxyd löst sich das Mangansuperoxyd auch schon in verdünnter Schwefelsäure, unter Bildung von schwefelsaurem Manganoxydul: $MnSO^4$, und Entwickelung von Sauerstoff. Letzterer wirkt alsdann oxydirend auf die zugefügten organischen Substanzen ein. Salzsäure löst das Mangansuperoxyd unter Entwickelung von Chlor als Manganchlorür: $MnCl^2$ (s. S. 159). Bei schwacher Glühhitze giebt das Mangansuperoxyd $^1/_4$ seines Sauerstoffgehaltes ab und verwandelt sich in Manganoxyd; bei starker Glühhitze verliert es $^1/_3$ davon und geht in Manganoxyduloxyd über:

a)	$2\,MnO^2$	=	Mn^2O^3	+	O
	Mangansuperoxyd		Manganoxyd		Sauerstoff
b)	$3\,MnO^2$	=	Mn^3O^4	+	$2\,O$
	Mangansuperoxyd		Manganoxyduloxyd		Sauerstoff

Der Braunstein des Handels ist kein reines Mangansuperoxyd, sondern enthält stets neben anderen sauerstoffärmeren Verbindungen des Mangans — Braunit, Manganit, Hausmannit — noch fremde Beimengungen in wechselnden Quantitäten — kohlensaures Calcium, schwefelsaures Calcium, Schwerspath, Quarz, Eisenoxyd etc. Die Pharm. germ. verlangt einen Braunstein, der im Minimum 62,5 Proc. Mangansuperoxyd enthält. Um dies zu ermitteln, verfährt man in folgender Weise:

1 g fein gepulverter Braunstein und 4 g reines oxydfreies schwefelsaures Eisenoxydul (*Ferr. sulfur. alkoholisat.*) werden in einem Kolben mit 10 g reiner Salzsäure und 10 g Wasser übergossen, das Gemisch alsdann zunächst einige Zeit digerirt und schliesslich bis zum Kochen erhitzt. Ist alles Mangansuperoxyd gelöst, d. h. die schwarze Färbung des angewendeten Braunsteinpulvers verschwunden, so werde die klare Flüssigkeit mittelst einer frisch bereiteten Lösung von Ferridcyankalium auf Eisenoxydul geprüft. Es werde durch letzteres Reagenz keine Blaufärbung mehr hervorgerufen, es sei somit alles Eisenoxydulsalz in Eisenoxydsalz verwandelt:

$3\,MnO^2$	+	$12\,HCl$	=	$3\,MnCl^2$	+	$6\,H^2O$	+	$6\,Cl$
Mangan-superoxyd (261)		Chlorwasserstoff		Manganchlorür		Wasser		Chlor (213)

$6\,(FeSO^4 + 7\,H^2O)$	+	$6\,Cl$	=	$2\,Fe^2(SO^4)^3$	+	Fe^2Cl^6	+	$42\,H^2O$
Schwefelsaures Eisenoxydul (1668)		Chlor (213)		Schwefelsaures Eisenoxyd		Eisenchlorid		Wasser

Da nach obigen Gleichungen 1668 Thle. schwefelsaures Eisenoxydul durch 261 Thle. Mangansuperoxyd in schwefelsaures Eisenoxyd verwandelt werden, so werden die angewendeten 4 g schwefelsaures Eisenoxydul hierzu 0,625 g Mangansuperoxyd erfordern:

$$1668 : 261 = 4 : x;\ x = 0{,}625.$$

Waren also 4 g schwefelsaures Eisenoxydul durch 1 g Braunstein vollständig oxydirt worden, so enthielt diese Menge im Minimum 0,625 g Mangansuperoxyd, oder 100 Thle. davon 62,5 Thle. Mangansuperoxyd: MnO^2.

Soll der Gehalt eines Braunsteins an Mangansuperoxyd genau bestimmt werden, so geschieht dies auf maassanalytischem Wege. Die einfachste derartige Methode ist folgende:

In dem Kolben *a* (Fig. 81 und 82 S. 216) wird eine genau gewogene Menge (etwa 1 g) des feingepulverten Braunsteins, welcher einer grösseren, möglichst gleichmässig gemischten Probe entnommen war, mit überschüssiger, chlorfreier, concentrirter Salzsäure übergossen und die Mischung so lange erwärmt, bis alles schwarze Pulver verschwunden und das daraus entwickelte Chlor vollständig ausgetrieben ist. Letzteres leitet man in eine wässerige Jodkaliumlösung (aus 8 bis 10 g jodsäurefreiem Jodkalium bereitet), welche in den vorgelegten Kolben *b* und *c* (Fig. 82) oder in der mit dem Entwickelungskolben in Verbindung stehenden Kochflasche *b* (Fig. 81) sich befindet. Die Menge des Jods, welches in Folge der Einwirkung des Chlors aus dem Jodkalium abgeschieden wird, ist schliesslich durch Titration mit unterschwefligsaurer Natriumlösung zu ermitteln (s. S. 171) und hieraus die Menge des vorhanden gewesenen Mangansuperoxyds zu berechnen:

$$\underset{(87)}{MnO^2} + 4\,HCl = MnCl^2 + 2\,H^2O + \underset{(71)}{2\,Cl}$$

$$2\,KJ + \underset{(71)}{2\,Cl} = 2\,KCl + \underset{(254)}{2\,J}$$

$$\underset{(254)}{2\,J} + \underset{(496)}{2\,(Na^2S^2O^3 + 5\,H^2O)} = 2\,NaJ + Na^2S^4O^6 + 10\,H^2O$$

Da nach obigen Gleichungen 87 Thle. Mangansuperoxyd 71 Thle. Chlor liefern, diese 71 Thle. Chlor aber 254 Thle. Jod aus Jodkalium abscheiden und letztere wieder durch 496 Thle. unterschwefligsaures Natrium gebunden werden, so entsprechen:

496 Thle. $(Na^2S^2O^3 + 5\,H^2O)$ = 87 Thln. MnO^2, oder
24,8 Thle. „ = 4,35 Thln. „

Hat man sich also, wie Seite 171 erörtert, eine Lösung von unterschwefligsaurem Natrium bereitet, die in 1000 ccm 24,8 g $(Na^2S^2O^3 + 5\,H^2O)$ enthält, so entspricht jeder Cubikcentimeter derselben, welcher zur Titration des ausgeschiedenen Jods verwendet worden ist, 0,00435 g Mangansuperoxyd:

1000 ccm Lösung = 24,8 g $(Na^2S^2O^3 + 5\,H^2O)$ = 4,35 g MnO^2
1 ccm „ = 0,0248 g „ = 0,00435 g „

Die Zahl der Cubikcentimeter, welche an unterschwefligsaurer Natriumlösung verbraucht wurden, ist somit nur mit 0,00435 zu multipliciren, um die Menge von Mangansuperoxyd zu erhalten, die in dem angewendeten Braunstein enthalten war.

Beispiel. Angenommen, man habe 0,624 g Braunstein in obiger Weise mit Salzsäure gekocht und es seien zur Titration des Jods, welches durch das entwickelte Chlor aus der vorgelegten Jodkaliumlösung abgeschieden wurde, 90 ccm unterschwefligsaurer Natriumlösung erforderlich gewesen, so würde der angewendete Braunstein enthalten: $90 \times 0{,}00435 = 0{,}3915$ g MnO^2, entsprechend einem Gehalte von 62,74 Proc.

$$0{,}624 : 0{,}3915 = 100 : x;\ x = 62{,}74.$$

Eine weitere Methode der Bestimmung des Mangansuperoxydes im Braunstein beruht auf der Eigenschaft der Oxalsäure, durch Mangansuperoxyd bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure in Kohlensäureanhydrid und Wasser zerlegt zu werden:

MnO^2 Mangansuperoxyd (87)	+	H^2SO^4 Schwefelsäure	+	$(H^2C^2O^4 + 2\,H^2O)$ Oxalsäure (126)
= $MnSO^4$ Schwefels. Manganoxydul	+	$2\,CO^2$ Kohlensäureanhydrid	+	$2\,H^2O$ Wasser

Lässt man daher auf eine genau gewogene Menge Braunstein eine überschüssige, ebenfalls genau gewogene Quantität Oxalsäure, bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure, einwirken, so wird ein Theil der Oxalsäure zersetzt werden, ein anderer Theil derselben dagegen unverändert bleiben. Ermittelt man nun die unzersetzt gebliebene Menge der angewendeten Oxalsäure durch Titration mit übermangansaurer Kaliumlösung, so ergiebt sich aus der Differenz die Menge der durch das Mangansuperoxyd zersetzten Oxalsäure und aus dieser dann das Mangansuperoxyd selbst. Die Ausführung dieser Bestimmungsmethode geschieht in folgender Weise:

In einen Kolben von 250 ccm Inhalt bringt man etwa 1 g (genau gewogen) des fein gepulverten Braunsteins, fügt 100 ccm einer Oxalsäurelösung, welche im Liter etwa 15,0 krystallisirte Oxalsäure enthält, und circa 10 ccm reiner concentrirter Schwefelsäure zu und digerirt alsdann die Mischung so lange im Wasserbade, bis aller Braunstein gelöst ist. Hierauf verdünnt man die Flüssigkeit genau auf 250 ccm, lässt sie nach dem Umschütteln durch Absetzen klären, nimmt alsdann mit einer Pipette 50 ccm von der klaren Mischung heraus, um darin durch Chamäleonlösung, welche zuvor auf die ursprüngliche Oxalsäurelösung eingestellt war, die unzersetzt gebliebene Oxalsäure zu ermitteln, aus letzterer die Menge der Oxalsäure, welche durch das Mangansuperoxyd zersetzt worden war, zu berechnen und so schliesslich die Menge des Mangansuperoxyds selbst zu finden. Die zur Titration mit Chamäleonlösung angewendeten 50 ccm obiger Mischung sind vor der Titration in einem Becherglase auf 80^0 bis 90^0 zu erwärmen und dann Chamäleonlösung bis zur bleibenden Rosafärbung, unter stetem Umrühren, zuzufügen. Die Einstellung der Chamäleonlösung gegen die ursprüngliche Oxalsäurelösung ist in der Weise auszuführen, dass man 10 ccm von letzterer in ein Becherglas bringt, dieselben mit etwas Wasser verdünnt, einige Cubikcentimeter reine concentrirte Schwefelsäure zusetzt und, nachdem man die Mischung auf 80^0 bis 90^0 erwärmt hat, zu derselben unter Umrühren Chamäleonlösung bis zur bleibenden Rosafärbung zufliessen lässt (vgl. S. 173).

Beispiel. Angenommen, es sei 1 g Braunstein mit 100 ccm reiner Oxalsäurelösung, welche 15,20 g ($H^2C^2O^4 + 2H^2O$) im Liter, also 1,52 g ($H^2C^2O^4 + 2H^2O$) in 100 ccm enthält, in obiger Weise behandelt, die Flüssigkeit schliesslich auf 250 ccm verdünnt und von der klaren Lösung dann 50 ccm zur Titration angewendet worden. Hierzu seien 15 ccm einer Chamäleonlösung verbraucht, von der 20 ccm 10 ccm obiger Oxalsäurelösung entsprechen.

20 ccm Chamäleonlösung entsprechen 10 ccm Oxalsäurelösung = 0,152 g ($H^2C^2O^4 + 2H^2O$), 15 ccm derselben Chamäleonlösung entsprechen somit 0,114 g ($H^2C^2O^4 + 2H^2O$):

$$20 : 0{,}152 = 15 : x;\ x = 0{,}114.$$

In den angewendeten 50 ccm Lösung waren also noch 0,114 g unzersetzte Oxalsäure vorhanden, in der gesammten, 250 ccm betragenden Flüssigkeit somit $5 \times 0{,}114 = 0{,}570$ g. Es müssen also durch Mangansuperoxyd zersetzt worden sein $1{,}52 - 0{,}570 = 0{,}95$ g ($H^2C^2O^4 + 2H^2O$).

126 Thle. ($H^2C^2O^4 + 2H^2O$) werden aber, wie oben erörtert, durch 87 Thle. MnO^2 zersetzt, es sind mithin jene 0,95 g ($H^2C^2O^4 + 2H^2O$) von 0,656 g MnO^2 oxydirt worden:

$$126 : 87 = 0{,}95 : x;\ x = 0{,}656.$$

In 1 g des zur Untersuchung angewendeten Braunsteins waren also 0,656 g Mangansuperoxyd enthalten, entsprechend einem Gehalte von 65,6 Proc. MnO^2.

Der Braunstein dient zur Darstellung von anderen Manganverbindungen, von Sauerstoff, von Chlor, zur Färbung und Entfärbung des Glases etc.

Mangansuperoxydhydrat entsteht als ein braunes Pulver von wechselnder Zusammensetzung durch Fällung von Manganchlorürlösung mit unterchlorigsaurer Natriumlösung. Auch aus einer Lösung von mangansaurem Kalium scheidet sich dasselbe aus, wenn durch dieselbe Kohlensäureanhydrid geleitet wird, während gleichzeitig sich übermangansaures Kalium bildet.

Ein Mangansuperoxydhydrat von der Zusammensetzung $H^4Mn^3O^8 = 3MnO^2 + 2H^2O$ entsteht bei der Einwirkung von Manganchlorür auf übermangan-

saures Kalium oder bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf übermangansaures Kalium, in letzterem Falle, wenn man nach Beendigung der Reaction langsam Wasser zusetzt. Trocknet man den auf diese Weise erhaltenen Niederschlag bei 100°, so entspricht er der Formel $H^2Mn^4O^9 = 4MnO^2 + H^2O$.

Verbindungen des Mangans mit sauerstoffhaltigen Säuren.

1) Oxydul- oder Manganosalze.

In diesen, den Eisenoxydul- oder Ferrosalzen entsprechenden Verbindungen fungirt das Mangan nur als ein zweiwerthiges Element (S. 575 und 581).

Schwefelsaures Manganoxydul: $\overset{II}{Mn}SO^4 + xH^2O$.

Syn.: *Manganum sulfuricum oxydulatum*, Manganosulfat, schwefelsaures Mangan, Manganvitriol.

Geschichtliches. Das schwefelsaure Manganoxydul ist zuerst von Scheele im reinen Zustande dargestellt und von anderen Salzen unterschieden worden.

Darstellung. Eine beliebige Menge fein gepulverten guten Braunsteins wird in einem hessischen Tiegel mit concentrirter Schwefelsäure zu einem dicken Brei angerührt, alsdann die Masse in einem Windofen allmälig bis zum schwachen Glühen erhitzt, und darin so lange erhalten, als noch weisse Dämpfe von Schwefelsäure entweichen:

MnO^2	+	H^2SO^4	=	$MnSO^4$	+	H^2O	+	O
Mangansuperoxyd		Schwefelsäure		Schwefels. Manganoxydul		Wasser		Sauerstoff

Ist die überschüssig zugesetzte Schwefelsäure möglichst vollständig verjagt, so lässt man erkalten. Die erkaltete, grauweisse Masse wird alsdann gepulvert, mit der dreifachen Menge heissen Wassers übergossen und das gebildete schwefelsaure Manganoxydul durch öfteres Umrühren in Lösung gebracht. Nach einiger Zeit filtrirt man eine kleine Menge der Flüssigkeit ab und prüft sie mit Ferrocyankaliumlösung auf Eisen. Entsteht durch dieses Reagenz nur eine rein weisse Fällung, so ist das Präparat eisenfrei, wogegen ein entstehender blauer Niederschlag auf die Anwesenheit von Eisensalz hinweist. Hat man das schwefelsaure Manganoxydul im Tiegel längere Zeit schwach geglüht und es schliesslich eine kurze Zeit noch zur Rothgluth gebracht, so wird hierdurch alles Eisensalz in unlösliches Eisenoxyd oder in basisch schwefelsaures Salz verwandelt, während das schwefelsaure Manganoxydul bei jener Temperatur noch keine Zersetzung erleidet. Der wässerige Auszug der geglühten Masse wird daher in letzterem Falle frei von Eisen sein. Sollte indessen in Folge des zu zeitig unterbrochenen Glühens sich noch Eisen in Lösung befinden, so entfernt man letzteres, indem man den unfiltrirten wässerigen Auszug mit kleinen Mengen kohlensauren Manganoxyduls, welches zuvor mit Wasser angerieben ist, so lange versetzt, bis, nach dem jedesmaligen kräftigen Schütteln der Mischung, in einer abfiltrirten Probe durch Ferrocyankaliumlösung kein Eisengehalt mehr nachzuweisen ist:

$Fe^2(SO^4)^3$	+	$3\,MnCO^3$	+	$3\,H^2O$
Schwefels. Eisenoxyd		Kohlens. Manganoxydul		Wasser
$= Fe^2(OH)^6$	+	$3\,MnSO^4$	+	$3\,CO^2$
Eisenhydroxyd		Schwefels. Manganoxydul		Kohlensäureanhydrid

Das zur Abscheidung des Eisens erforderliche kohlensaure Mangan kann man sich auch *ex tempore* zu diesem Behufe bereiten, indem man einen kleinen Theil der eisenhaltigen Manganlösung mit kohlensaurem Natrium fällt und den dadurch hervorgerufenen Niederschlag gut auswäscht.

Die auf die angegebene Weise gewonnene, eisenfreie Lösung werde alsdann filtrirt und in einer Porcellanschale bei einer Temperatur von 20^0 bis 30^0 langsam verdunstet.

Eigenschaften. Das schwefelsaure Manganoxydul bildet blassröthliche Krystalle, deren Krystallwassergehalt und Krystallform verschieden ist je nach der Temperatur, bei welcher die Krystallisation stattgefunden hat. Die Krystalle, welche unterhalb 6^0 entstehen, sind monoklin und isomorph mit dem Eisenvitriol; sie enthalten 7 Molecüle Krystallwasser: $MnSO^4 + 7\,H^2O$. Die zwischen 7^0 und 20^0 sich abscheidenden Krystalle gehören dem triklinen Systeme an und sind mit dem Kupfervitriol isomorph; sie enthalten nur 5 Molecüle Krystallwasser: $MnSO^4 + 5\,H^2O$. Die zwischen 20^0 und 30^0 sich bildenden Krystalle sind rhombische Prismen und enthalten 4 Molecüle Krystallwasser: $MnSO^4 + 4\,H^2O$. Lässt man die Lösung des schwefelsauren Manganoxyduls über 30^0 verdunsten, so scheidet sich ein fast farbloses, in Wasser ziemlich schwer lösliches Krystallpulver von noch geringerem Wassergehalte ab.

Mit schwefelsaurem Kalium und schwefelsaurem Ammonium liefert das schwefelsaure Manganoxydul, ähnlich dem schwefelsauren Eisenoxydul, gut krystallisirende monokline Doppelsalze: $MnSO^4 + K^2SO^4 + 6\,H^2O$ und $MnSO^4 + (NH^4)^2SO^4 + 6\,H^2O$.

Prüfung. Die wässerige Auflösung des schwefelsauren Manganoxyduls werde 1) durch Schwefelwasserstoff nicht verändert: Kupfer oder andere fremde Metalle —; 2) entstehe auch auf Zusatz von essigsaurem Natrium in der mit Schwefelwasserstoff gesättigten Flüssigkeit keine Fällung: Zink —; 3) Ferrocyankalium bewirke nur einen weissen, aber keinen blaugefärbten Niederschlag: Eisen —; 4) nach Zusatz von Chlorammonium entstehe durch überschüssiges Ammoniak keine Fällung: Thonerde —, ebensowenig auf weiteren Zusatz von oxalsaurem Ammonium: Calciumverbindungen.

Das salpetersaure Manganoxydul: $\overset{II}{Mn}(NO^3)^2 + 6\,H^2O$, scheidet sich in zerfliesslichen Krystallen ab, wenn man eine Lösung von kohlensaurem Manganoxydul in Salpetersäure eindampft.

Phosphorsaures Manganoxydul: $\overset{II}{Mn^3}(PO^4)^2 + 7\,H^2O$, wird als weisser Niederschlag durch Fällung von schwefelsaurer Manganoxydullösung mit gewöhnlichem phosphorsaurem Natrium erhalten.

Kohlensaures Manganoxydul: $\overset{II}{Mn}CO^3$ (kohlensaures Mangan, Manganocarbonat). Das kohlensaure Manganoxydul findet sich in der Natur als Manganspath in rothen, hexagonalen Krystallen, welche meist jedoch verunreinigt sind durch Eisen-, Calcium- und Magnesiumcarbonat. Künstlich wird dasselbe bereitet durch Fällung einer Auflösung von schwefelsaurem Manganoxydul (1 : 10) mit einer Lösung von kohlensaurem Natium, welche man unter Umrühren bis zur schwach alkalischen Reaction zufügt:

$MnSO^4$	+	Na^2CO^3	=	$MnCO^3$	+	Na^2SO^4
Schwefels. Manganoxydul		Kohlensaures Natrium		Kohlensaures Manganoxydul		Schwefelsaures Natrium

Den entstandenen weissen Niederschlag wäscht man zunächst durch Decantiren aus, sammelt ihn dann auf einem Filter oder auf einem Colatorium, um ihn durch weiteres Auswaschen vollständig von dem gebildeten schwefelsauren Natrium zu befreien und trocknet ihn schliesslich bei mässiger Wärme.

Das kohlensaure Manganoxydul verändert sich in feuchtem Zustande an der Luft nicht, erst beim Trocknen färbt es sich etwas dunkler, indem sich eine geringe Menge von Manganoxyd bildet.

2) Manganoxyd- oder Manganisalze.

Diese den Eisenoxydsalzen entsprechenden Verbindungen des Mangans, in welchen dasselbe dreiwerthig auftritt, sind nur von sehr unbeständiger Natur und verwandeln sich in Folge dessen, besonders in der Wärme, leicht in Manganoxydulsalze.

Das schwefelsaure Manganoxyd: $\overset{III}{Mn^2}(SO^4)^3$, ist ein dunkelgrünes, an der Luft zerfliessendes Pulver, welches bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Mangansuperoxydhydrat, oder auf Mangansuperoxyd selbst, bei 100^0 bis 140^0 gebildet wird.

Mit den schwefelsauren Alkalien bildet das schwefelsaure Manganoxyd unbeständige Doppelverbindungen, die sogenannten Manganalaune.

Säuren des Mangans und deren Salze.

Von dem Mangan leiten sich zwei zweibasische Säuren ab. Diese sind:

H^2MnO^4 : Mangansäure,
$H^2Mn^2O^8$: Uebermangansäure.

Die Mangansäure: H^2MnO^4, ist im freien Zustande nicht bekannt, da sie sich bei der Abscheidung aus ihren Salzen in Uebermangansäure und in Mangansuperoxydhydrat zerlegt. Aus ihren Salzen geht jedoch hervor, dass sie eine zweibasische Säure ist.

Das Anhydrid der Mangansäure, MnO^3, ist bisher noch nicht dargestellt worden.

Mangansaures Kalium: K^2MnO^4.

(K: 39,59, Mn: 27,92, O: 32,49) oder (K^2O: 47,72, MnO^3: 52,28).

Syn.: *Kalium manganicum*, Kaliummanganat.

Geschichtliches. Schon Glauber machte im Jahre 1659 die Beobachtung, dass beim Schmelzen von Braunstein mit Salpeter eigenthümliche Farbenerscheinungen auftreten, eine Erscheinung, welche später von Pott (1740) und besonders von Scheele (1774) näher untersucht wurde.

Die Bezeichnung *Chamäleon minerale* ist für die Manganschmelze durch Scheele eingeführt worden. Mangansäure und Uebermangansäure unterschied jedoch erst Forchhammer im Jahre 1820, bis im Jahre 1830 von Mitscherlich die Zusammensetzung beider Säuren, sowie auch die ihrer Kaliumsalze ermittelt wurde.

Darstellung. 100 Thle. Kalilauge vom specif. Gewichte 1,330 bis 1.334 ($33^1/_3$ Proc. KOH) werden in einem blanken eisernen Kessel etwa bis auf den dritten Theil eingedampft, darauf in die derartig concentrirte Lauge ein Gemisch aus 30 Thln. sehr fein gepulvertem Braunstein und 28 Thln. zerriebenem chlorsaurem Kalium — jedes für sich gepulvert und alsdann mit einander mittelst eines Kartenblattes gemischt — eingetragen und hierauf die Mischung unter stetem Umrühren zur staubigen Trockne verdunstet. Die so gewonnene trockne Masse wird in einem hessischen Tiegel bis zur schwachen Rothgluth so lange erhitzt, bis eine herausgenommene Probe der breiartigen Masse sich in Wasser nahezu vollständig mit intensiv grüner Farbe auflöst. Das Erhitzen des Gemisches darf nicht bis zum vollständigen Schmelzen fortgesetzt werden, da in letzterem Falle eine Zersetzung des gebildeten mangansauren Kaliums eintritt.

$3MnO^2$ +	$6KOH$ +	$KClO^3$ =	$3K^2MnO^4$ +	KCl +	$3H^2O$
Mangansuperoxyd	Kaliumhydroxyd	Chlorsaures Kalium	Mangansaures Kalium	Chlorkalium	Wasser

Die glühende breiartige Masse ist hierauf auf eine Eisenplatte auszugiessen, nach dem Erkalten zu zerkleinern und mit Wasser auszuziehen.

Dampft man die klare, eventuell durch Asbest filtrirte Lösung bei möglichstem Abschluss der Luft im Vacuum ein, so scheidet sich das mangansaure Kalium in dunkelgrünen, fast schwarzen Krystallen ab.

Eigenschaften. Das mangansaure Kalium krystallisirt in dunkelgrün gefärbten, fast schwarzen, rhombischen Krystallen, welche isomorph mit denen des schwefelsauren Kaliums sind. In Wasser lösen sich dieselben leicht mit dunkelgrüner Farbe auf. Lässt man eine derartige Lösung an der Luft stehen, so geht die Farbe allmälig durch Blau und Violett in Roth über, indem sich übermangansaures Kalium bildet (siehe unten). Durch Erwärmen, durch Einleiten von Kohlensäureanhydrid oder durch Zusatz von Salpetersäure, oder von Chlor- oder Bromwasser wird diese Umwandlung sehr beschleunigt. Wegen dieses Farbenwechsels wurde

das mangansaure Kalium von den älteren Chemikern als *Chamäleon minerale* bezeichnet. Organische Substanzen, schweflige Säure, Schwefelwasserstoff und andere reducirende Körper entfärben die Lösung des mangansauren Kaliums, indem sie dem Salze Sauerstoff entziehen. Die Lösung des mangansauren Kaliums kann daher nicht durch Papier, sondern nur durch Asbest, Glaswolle und ähnliche Substanzen filtrirt werden.

Die Uebermangansäure: $H^2Mn^2O^8$, ist nur in wässeriger Lösung bekannt. Man erhält letztere in Gestalt einer rothen, sehr leicht zersetzbaren Flüssigkeit bei dem Uebergiessen von übermangansaurem Baryum mit Schwefelsäure.

Das Anhydrid der Uebermangansäure: Mn^2O^7, entsteht, wenn man übermangansaures Kalium in kleinen Portionen in gut abgekühlte, concentrirte Schwefelsäure einträgt. Aus der so erhaltenen, intensiv grün gefärbten Flüssigkeit scheidet sich das Uebermangansäureanhydrid beim Stehen an feuchter Luft oder auf Zusatz einiger Tropfen Wassers als ein schweres, grünlich schwarzes, leicht zersetzbares Liquidum ab, welches begierig Wasser anzieht und sich darin mit violetter Farbe löst. Beim Aufbewahren erleidet das Uebermangansäureanhydrid unter Abgabe von Sauerstoff eine Zersetzung, welche bei raschem Erwärmen sich sogar bis zur Explosion steigert. Sowohl die Uebermangansäure, als auch ihr Anhydrid wirken in Folge der leichten Abgabe von Sauerstoff als energische Oxydationsmittel.

Uebermangansaures Kalium, $K^2Mn^2O^8$.

(K: 24,68, Mn: 34,81, O: 40,51) oder (K^2O: 29,74, Mn^2O^7: 70,26).

Syn.: *Kalium hypermanganicum*, *Kali hypermanganicum*, Kaliumpermanganat.

Ueber das Geschichtliche siehe mangansaures Kalium.

Darstellung. Um das mangansaure Kalium (siehe oben) in übermangansaures Kalium zu verwandeln, weicht man die gepulverte grüne Schmelze jenes Salzes mit der doppelten Menge heissen Wassers auf, giesst die erzielte grüne Lösung nach dem Absetzen klar ab und rührt den Rückstand von Neuem mit heissem Wasser an, um nach dem Absetzen die Lösung abermals klar abzugiessen. Die letzten Antheile der Lösung sind durch Filtration durch Asbest — nicht durch Papier — zu klären. Die auf diese Weise erhaltenen, mit einander gemischten Flüssigkeiten werden alsdann im Wasserbade erwärmt und in dieselben so lange Kohlensäureanhydrid eingeleitet, bis sie eine rein rothviolette Farbe angenommen haben:

$3\,K^2MnO^4$ Mangansaures Kalium	+	$2\,CO^2$ Kohlensäure-anhydrid	+	H^2O Wasser
$= K^2Mn^2O^8$ Uebermangansaures Kalium	+	H^2MnO^3 Mangansuperoxyd-hydrat	+	$2\,K^2CO^3$ Kohlensaures Kalium

Auch durch blosses Kochen wird die Lösung des mangansauren Kaliums in eine solche von übermangansaurem Kalium umgewandelt, unter gleichzeitiger Bildung von Mangansuperoxydhydrat und Kaliumhydroxyd:

$3 K^2MnO^4$	+	$3 H^2O$	=	$K^2Mn^2O^8$	+	H^2MnO^3	+	$4 KOH$
Mangansaures Kalium		Wasser		Uebermangans. Kalium		Mangansuperoxydhydrat		Kaliumhydroxyd

Eine ähnliche Umwandlung bewirkt ein Zusatz von Salpetersäure oder eine Behandung der Lösung mit Chlor oder Brom.

Nachdem sich das Mangansuperoxydhydrat vollständig abgesetzt hat, zieht man die klare Lösung mittelst eines Hebers ab, filtrirt die letzten trüben Antheile durch Asbest oder durch Glaswolle und dampft die Flüssigkeit, vor Staub geschützt, möglichst rasch soweit ein, bis sich auf der Oberfläche eine schwache Salzhaut bildet. Hierauf lässt man erkalten, sammelt die ausgeschiedenen Krystalle auf einem Trichter und trocknet sie nach dem vollständigen Abtropfen auf einem Dachziegel. Aus der Mutterlauge können durch Eindampfen weitere Krystallisationen erzielt werden.

Eigenschaften. Das übermangansaure Kalium krystallisirt in wohlausgebildeten, metallglänzenden, fast schwarzen, rhombischen Prismen vom specif. Gewicht 2,71, welche isomorph mit dem überchlorsauren Kalium: $KClO^4$, sind. Die Krystalle lösen sich in 16 Thln. Wassers von 15^0 und in 3 Thln. Wassers von 100^0 zu einer intensiv violett-rothen Flüssigkeit: Chamäleonlösung. Die concentrirte Chamäleonlösung besitzt eine violett- bis blau-rothe, die verdünnte eine rein rothe Färbung. Bei der Aufbewahrung erleiden die Lösungen des übermangansauren Kaliums, namentlich, wenn sie sehr verdünnt sind, allmälig unter Abscheidung von Mangansuperoxydhydrat eine Zersetzung. Das übermangansaure Kalium gehört zu den kräftigsten Oxydationsmitteln, indem es sehr leicht einen Theil seines Sauerstoffs an oxydirbare anorganische oder organische Substanzen abgiebt. Vollziehen sich diese Oxydationen in neutraler Lösung, d. h. bei Abwesenheit einer freien Mineralsäure, so giebt 1 Mol. $K^2Mn^2O^8$ 3 Atome Sauerstoff ab und es entsteht hierbei ein brauner, flockiger Niederschlag von der Zusammensetzung $KH^3Mn^4O^{10}$; ist dagegegen eine zur Lösung des bei der Oxydation entstehenden Niederschlages genügende Menge freier Mineraläure vorhanden, so wird das derselben entsprechende Manganoxydulsalz gebildet:

$3 C^2H^6O$	+	$2 K^2Mn^2O^8$	=	$KH^3Mn^4O^{10}$	+	$3 C^2H^3KO^2$	+	$3 H^2O$
Aethylalkohol						Essigs. Kalium		Wasser

$10 FeSO^4$	+	$K^2Mn^2O^8$	+	$9 H^2SO^4$	=	$2 KHSO^4$
Schwefelsaures Eisenoxydul		Uebermangans. Kalium		Schwefelsäure		Saures schwefels. Kalium

+	$2 MnSO^4$	+	$5 Fe^2(SO^4)^3$	+	$8 H^2O$
	Schwefels. Manganoxydul		Schwefelsaures Eisenoxyd		Wasser

Metallisches Quecksilber wird von übermangansaurem Kalium schon mit Leichtigkeit bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt, rascher noch unter Anwendung von Wärme. Magnesium und Aluminium werden durch über-

mangansaures Kalium in der Kälte nicht, in der Siedehitze nur sehr langsam oxydirt. Kupfer und Zink erleiden keine Veränderung.

Da alle organischen Körper entfärbend, d. h. reducirend auf übermangansaures Kalium einwirken, so kann die Lösung desselben nicht durch Papier filtrirt werden. Der Leichtigkeit, mit welcher das übermangansaure Kalium besonders organische Stoffe oxydirt, verdankt es seine Anwendung als Desinfectionsmittel, indem das Salz in Folge dessen in hohem Maasse die Fähigkeit besitzt, riechende Fäulnissstoffe, sowie schädliche Organismen zu zerstören.

Auf der leichten Reducirbarkeit beruht ferner die Anwendung des übermangansauren Kaliums zur maassanalytischen Bestimmung des Eisens und der organischen Substanzen im Trinkwasser (siehe dort).

Versetzt man eine verdünnte wässerige Lösung des übermangansauren Kaliums mit Kalilauge, so färbt sich dieselbe zunächst blauviolett, allmälig geht aber die Färbung unter Abscheidung von Mangansuperoxydhydrat in Grün über. Es scheint jedoch diese Reduction des übermangansauren Kaliums zu mangansaurem Kalium nicht eine Eigenschaft des Kaliumhydroxyds zu sein, sondern durch die Gegenwart kleiner Mengen von organischen Substanzen veranlasst zu werden, da frisch geschmolzenes Aetzkali oder Aetznatron ebensowenig wie reines Ammoniak eine solche Veränderung bewirken.

Wird übermangansaures Kalium in kalte concentrirte Schwefelsäure oder in höchst concentrirte Phosphorsäure eingetragen, so erhält man eine grüne Lösung, welche ozonisirten Sauerstoff in reichlicher Menge entwickelt. Wird die Lösung des Kaliumpermanganats in concentrirter Schwefelsäure mit Wasser verdünnt, so entsteht unter Entwickelung von Sauerstoff schwefelsaures Manganoxydul und Mangansuperoxydhydrat:

$2\,K^2Mn^2O^8$ Uebermangansaures Kalium	$+$	$3\,H^2SO^4$ Schwefelsäure	$=$	$MnSO^4$ Schwefels. Manganoxydul
$+\ 2\,K^2SO^4$ Schwefelsaures Kalium	$+$	$3\,(MnO^2H^2O)$ Mangansuperoxydhydrat	$+$	$7\,O$ Sauerstoff

In starker Verdünnung ist Schwefelsäure ohne Einwirkung auf übermangansaures Kalium. Aus Salzsäure macht das übermangansaure Kalium Chlor frei:

$K^2Mn^2O^8$ Uebermangansaures Kalium	$+$	$16\,HCl$ Chlorwasserstoff	$=$	$2\,MnCl^2$ Manganchlorür
$+\ 2\,KCl$ Chlorkalium	$+$	$8\,H^2O$ Wasser	$+$	$10\,Cl$ Chlor

Beim Glühen geben 2 Mol. des übermangansauren Kaliums 6 At Sauerstoff ab und resultirt nach dem sorgfältigen Auswaschen des Rückstandes eine Verbindung von der Zusammensetzung $KH^3Mn^4O^{10}$.

Prüfung. Die Reinheit des übermangansauren Kaliums giebt sich schon zu erkennen durch die gute Ausbildung und die trockne, metallglänzende Beschaffenheit der Krystalle. In Wasser seien dieselben leicht zu einer violett-roth gefärbten, nichts absetzenden Flüssigkeit löslich. Soll das Salz auf Chlorkalium, schwefelsaures Kalium oder salpetersaures Kalium geprüft werden, so entfärbt man zunächst die Lösung desselben durch Digestion mit etwas Oxalsäure oder etwas Alkohol und prüft alsdann das Filtrat auf jene Salze. Die Anwesenheit von Chlorkalium macht sich durch eine Trübung kenntlich, welche eine Probe der mit Salpetersäure angesäuerten, manganfreien Flüssigkeit auf Zusatz von salpetersaurer Silberlösung erleidet, die von schwefelsaurem Kalium durch eine Trübung, welche salzsäurehaltige Chlorbaryumlösung in einer anderen Probe derselben verursacht.

Behufs Prüfung auf salpetersaures Kalium vermischt man eine dritte Probe jenes manganfreien Filtrates mit einem gleichen Volum concentrirter Schwefelsäure und überschichtet die heisse Mischung mit Eisenvitriollösung. Eine an der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeitsschichten auftretende braune Zone beweist die Anwesenheit der Salpetersäure.

Die übrigen Salze der Uebermangansäure haben sowohl in ihrem Aeusseren, als auch in ihren Eigenschaften eine grosse Aehnlichkeit mit dem entsprechenden Kaliumsalze. Auch sie bilden wasserfreie, tief rothe, in Wasser leicht mit rother Farbe lösliche Krystalle, welche meist auf eine ähnliche Weise wie das Kaliumsalz bereitet werden.

Schwefelverbindungen des Mangans.

Es sind zwei Verbindungen des Schwefels mit dem Mangan bekannt:

MnS : Einfach-Schwefelmangan,

MnS^2: Zweifach-Schwefelmangan.

Das Einfach-Schwefelmangan: MnS, kommt in der Natur in schwarzen würfelförmigen Krystallen als Manganblende vor. Künstlich wird dasselbe als ein grünes Pulver durch Erhitzen der Manganoxyde im Schwefelwasserstoffstrome erhalten.

Aus den Lösungen der Manganoxydulsalze scheiden die Sulfüre der Alkalimetalle einen fleischrothen Niederschlag von wasserhaltigem Schwefelmangan ab, welcher sich an der Luft leicht oxydirt und dadurch eine braune Farbe annimmt.

Das Zweifach-Schwefelmangan: MnS^2, findet sich natürlich als Hauerit in rothbraunen, regulären Krystallen.

Chrom, Cr.

Atomgewicht 52,4, vierwerthig.

Geschichtliches. Das Chrom wurde im Jahre 1797 von Vauquelin in dem bereits schon früher bekannten sibirischen Rothbleierze entdeckt. Vauquelin erkannte das genannte Mineral als eine Verbindung von Bleioxyd mit einer neuen, eigenthümlichen Säure, deren metal-

lische Grundlage er nach dem griechischen Worte χρῶμα: Farbe, benannte, da die Verbindungen derselben sich meist durch eine schöne Farbe auszeichnen. 1798 wurde das Chrom im Smaragd, 1799 im Chromeisenstein und 1800 im Serpentin aufgefunden.

Vorkommen. Im metallischen Zustande findet sich das Chrom nicht in der Natur, auch seine Verbindungen sind weder sehr verbreitet, noch finden sie sich in grösserer Menge vor. Das wichtigste Chromerz ist der Chromeisenstein: $FeCr^2O^4 = FeOCr^2O^3$, eine mit dem Magneteisenstein isomorphe Verbindung. Derselbe findet sich meist in derben krystallinischen Massen vom specif. Gew. 4,4 bis 4,6, die einen undeutlich muschligen Bruch besitzen, seltener in schwarzen, octaëdrischen Körnern. In ersterer Form kommt der Chromeisenstein besonders vor in Pensylvanien, in Norwegen, im Banat (bei Alt-Orsowa), im Ural (bei Jekaterinenburg), in Neu-Caledonien etc., in letzterer Gestalt in Nord-Griechenland und Ile-à-Vaches. Noch seltener als im Chormeisenstein findet sich das Chrom als Rothbleierz: $PbCrO^4$. Verschiedene Mineralien, wie der Beryll, der Smaragd, der Serpentin, verdanken ihre Färbung einem kleinen Gehalte an Chromoxyd.

Darstellung. Das Chrom wird im metallischen Zustande gewonnen durch Glühen eines Gemisches aus Chromchlorid, Chlorkalium, Chlornatrium und metallischem Zink, oder durch Reduction von Chromoxyd mittelst Kohle bei stärkster Weissgluth, oder durch Erhitzen von Chromchlorid mit Natrium.

Eigenschaften. Das metallische Chrom bildet ein graues, krystallinisches, zum Theil aus mikroskopisch kleinen Rhomboëdern bestehendes, nicht magnetisches Pulver vom specif. Gewicht 6,8. An der Luft oxydirt es sich, selbst bei Glühhitze, nur sehr langsam.

Salzsäure löst das Metall leicht unter Entwickelung von Wasserstoff, ebenso verdünnte Schwefelsäure beim Erwärmen. Salpetersäure, selbst heisse concentrirte, wirkt nicht auf dasselbe ein.

Erkennung. Das Chrom und seine Verbindungen können leicht durch folgendes Verhalten erkannt werden: Schmilzt man eine Chromverbindung mit etwas kohlensaurem und salpetersaurem Alkali auf dem Platinbleche oder in einem Porcellantiegel, so erhält man eine gelbe Schmelze von chromsaurem Alkali, die nach dem Ausziehen mit Wasser und Filtriren eine gelb gefärbte Lösung liefert, welche nach der Neutralisation mit Essigsäure oder Salpetersäure die unter Chromsäure angegebenen Reactionen liefert. — Die Phosphorsalzperle wird durch Chromverbindungen sowohl in der oxydirenden, wie auch in der reducirenden Löthrohrflamme grün gefärbt, wogegen die Boraxperle nur in der Reductionsflamme eine schön grüne Färbung von borsaurem Chromoxyd annimmt, in der Oxydationsflamme aber in Folge der Bildung von chromsaurem Natrium nur gelb gefärbt erscheint.

Quantitative Bestimmung. Das Chrom wird gewöhnlich als Chromoxyd: Cr^2O^3, zur Wägung gebracht. Ist das Chrom bereits als Chromoxyd vorhanden, so versetzt man die erkaltete, verdünnte Lösung desselben mit Am-

moniak in geringem Ueberschuss, lässt absetzen, filtrirt die wasserhelle Flüssigkeit von dem abgeschiedenen Chromhydroxyd ab, wäscht letzteres sorgfältig aus, trocknet, glüht und wägt dasselbe. Ein grösserer Ueberschuss von Ammoniak ist bei der Fällung des Chromhydroxyds zu vermeiden, da in demselben das Chromhydroxyd, namentlich bei Gegenwart von viel Ammoniaksalzen, mit rothvioletter Farbe etwas löslich ist. In letzterem Falle ist die Flüssigkeit mit dem Niederschlage bis zur Verjagung des freien Ammoniaks zu erwärmen.

Ist das Chrom in einer Flüssigkeit als Chromsäure vorhanden, so führt man dieselbe durch Kochen mit Salzsäure und Alkohol zunächst in Chromoxyd über und verfährt alsdann, nach der Verjagung des Alkohols, wie oben erörtert.

Die Umrechnung der auf diese Weise ermittelten Chromoxydmenge auf Chrom oder Chromsäureanhydrid geschieht nach dem Ansatze:

$$\underset{(152,8)}{Cr^2O^3} : \underset{(104,8)}{2\,Cr} = \text{gefundene Menge } Cr^2O^3 : x$$

$$\underset{(152,8)}{Cr^2O^3} : \underset{(200,8)}{2\,CrO^3} = \text{gefundene Menge } Cr^2O^3 : x$$

Verbindungen des Chroms.

Chlorverbindungen.

Das Chlor vereinigt sich mit dem Chrom zu zwei Verbindungen. Diese sind:

$CrCl^2$: Chromchlorür,
Cr^2Cl^6: Chromchlorid.

Chromchlorür: $CrCl^2$. Das Chromchlorür wird als eine weisse, krystallinische Masse erhalten durch Ueberleiten von Wasserstoff über erwärmtes Chromchlorid. In Wasser löst sich das Salz leicht mit blauer Farbe auf. Die Lösung des Chromchlorürs nimmt aus der Luft begierig Sauerstoff auf und verwandelt sich in Folge dessen in eine grüne Flüssigkeit, die ein Chromoxychlorür: $CrOCl^2$, gelöst enthält.

Chromchlorid: Cr^2Cl^6. Das Chromchlorid wird wasserfrei in prächtigen, pfirsichblüthrothen, glänzenden Blättchen gewonnen durch Glühen eines innigen Gemenges aus Chromoxyd und Kohle im Chlorstrome. Das so erhaltene Chromchlorid ist in reinem Zustande in Wasser unlöslich, fügt man jedoch eine Spur Chromchlorür zu, so löst es sich leicht und vollständig zu einer grün gefärbten Flüssigkeit auf. Durch Erhitzen an der Luft verliert das Chromchlorid Chlor, unter gleichzeitiger Aufnahme von Sauerstoff, und geht zunächst in ein Oxychlorid, schliesslich ganz in Chromoxyd über.

In Auflösung erhält man das Chromchlorid durch Auflösen von Chromhydroxyd in Salzsäure, ebenso als Rückstand bei der Darstellung von Chlor aus dichromsaurem Kalium (siehe S. 160). Aus der wässerigen Lösung scheidet sich das Chromchlorid beim langsamen Verdunsten in grünen, sehr leicht löslichen Krystallen von der Zusammensetzung: $Cr^2Cl^6 + 12\,H^2O$, ab.

Sauerstoff- und Sauerstoff-Wasserstoffverbindungen des Chroms.

Chrom und Sauerstoff verbinden sich in verschiedenen Mengenverhältnissen. Es sind bekannt:

CrO: Chromoxydul,
Cr^2O^3: Chromoxyd,
CrO^3: Chromsäureanhydrid.

Ausser diesen drei, im isolirten Zustande bekannten Verbindungen scheint noch ein Chromsuperoxyd (chromsaures Chromoxyd): CrO^2 oder Cr^3O^6, ein dem Eisenoxyduloxyd entsprechendes Chromoxyduloxyd: Cr^3O^4, sowie ein dem Uebermangansäureanhydrid entsprechendes Ueberchromsäureanhydrid: Cr^2O^7, zu existiren.

Chromoxydul: CrO. Das Chromoxydul ist wegen seiner grossen Verwandtschaft zum Sauerstoff nicht bekannt.

Das Chromhydroxydul: $Cr(OH)^2$, scheidet sich auf Zusatz von Kalihydrat als ein brauner Niederschlag aus einer Lösung von Chromchlorür ab. Dasselbe besitzt jedoch eine so grosse Verwandtschaft zum Sauerstoff, dass es das Wasser zersetzt und sich unter Entwickelung von Wasserstoff in Chromoxyduloxyd verwandelt.

Chromoxyd: Cr^2O^3. Das Chromoxyd kann auf verschiedene Weise bereitet werden. Als amorphes, heller oder dunkler grün gefärbtes Pulver wird dasselbe erhalten durch Glühen von Chromhydroxyd, von Chromsäureanhydrid, von dichromsaurem Ammonium und von dichromsaurem Quecksilberoxydul. Auch durch Glühen eines Gemenges gleicher Theile dichromsauren Kaliums und Salmiak oder eines Gemenges aus 5 Thln. dichromsauren Kaliums und 1 Thl. Schwefel und Auslaugen der in beiden Fällen entstehenden grünen Masse, kann das Chromoxyd bereitet werden.

In dunkelgrünen, fast schwarzen, glänzenden, sehr harten Krystallen, welche mit dem Aluminium- und Eisenoxyd isomorph sind, wird das Chromoxyd erhalten, wenn man die Dämpfe von Chromchlorid durch ein glühendes Rohr leitet oder, wenn man ein Gemisch aus gleichen Theilen dichromsauren Kaliums und Kochsalz unter einer Decke von Kochsalz stark glüht und die Masse nach dem Erkalten mit Wasser auslaugt.

Das stark geglühte Chromoxyd ist selbst in concentrirten Säuren nahezu unlöslich. Durch Erhitzen erleidet dasselbe keine Veränderung. Erst im stärksten Gebläsefeuer schmilzt es und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse. Von schmelzendem Glase wird das Chromoxyd mit schön grüner Farbe gelöst und findet dasselbe daher Anwendung in der Glas- und Porcellanmalerei.

Das Chromoxyd hat nur schwach basische Eigenschaften, indem es sowohl mit Säuren als auch mit Basen sich verbindet. Zu letzteren Verbindungen zählt der Chromeisenstein: $FeO\,Cr^2O^3$ (siehe unter Chrom).

Chromhydroxyd: $Cr^2(OH)^6$. Das Chromhydroxyd scheidet sich aus den Lösungen der Chromoxydsalze auf Zusatz von Ammoniak als ein voluminöser, bläulich-grüner Niederschlag ab, dessen Zusammensetzung nach dem Trocknen über Schwefelsäure der Formel $Cr^2(OH)^6 + 4H^2O$, nach dem Trocknen bei 100° der Formel $Cr^2(OH)^6$ entspricht. Bei stärkerem Erhitzen zersetzt sich das Chromhydroxyd in Chromoxyd und Wasser. Steigert man die Temperatur noch höher, so erglüht plötzlich die ganze Masse des Chromoxyds, nimmt dabei eine dunkelgrüne Farbe an und verliert gleichzeitig ihre Löslichkeit in Säuren. In einem Ueberschusse von Ammoniak ist das frisch gefällte Chromhydroxyd mit röthlicher Farbe etwas löslich; durch Erwärmen wird es jedoch vollständig wieder aus dieser Lösung abgeschieden.

Kali- und Natronlauge scheiden aus den Lösungen der Chromoxydsalze alkalihaltiges Chromhydroxyd ab, welches sich in einem Ueberschusse des Fällungsmittels leicht löst, durch Kochen aber wieder vollständig aus dieser Lösung abgeschieden wird.

Unter dem Namen Guignet's Grün wird ein durch seine schön grüne Farbe ausgezeichnetes Chromhydroxyd von der Zusammensetzung: $2Cr^2O^3 + 3H^2O = Cr^2O^3 + Cr^2(OH)^6$ in den Handel gebracht. Dasselbe wird erhalten durch Glühen eines Gemisches aus dichromsaurem Kalium mit Borsäureanhydrid, und Auslaugen der Masse mit Wasser. Es wird hierbei zunächst borsaures Chromoxyd gebildet, welches bei der Behandlung mit Wasser in Borsäure und Chromhydroxyd zerfällt.

Chromsäureanhydrid: CrO^3.

(Cr: 52,19, O: 47,81.)

Syn.: *Acidum chromicum*, Chromsäure, Chromtrioxyd.

Geschichtliches. Die Chromsäure wurde zuerst von Vauquelin im Jahre 1797 dargestellt, ihre Zusammensetzung jedoch erst von Berzelius ermittelt.

Darstellung. 1) Ein Volum einer bei mittlerer Temperatur gesättigten, wässerigen Lösung von dichromsaurem Kalium werde mit dem $1\frac{1}{2}$fachen Volume englischer Schwefelsäure versetzt. Beim Erkalten der Mischung scheidet sich das Chromsäureanhydrid in nadelförmigen Krystallen ab, welche durch Absaugen und Trocknen auf porösen Gyps- oder Thonplatten von der anhaftenden Mutterlauge zu befreien sind.

2) 300 g dichromsaures Kalium werden in 500 ccm Wasser und 420 ccm englischer Schwefelsäure durch Erwärmen gelöst und alsdann die Mischung zum Erkalten bei Seite gestellt. Nach Verlauf von 10 bis 12 Stunden giesst man die Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen sauren schwefelsauren Kalium ab, erwärmt dieselbe auf 80° bis 90° C., fügt noch 150 ccm engl. Schwefelsäure und allmälig so viel Wasser hinzu, bis das ausgeschiedene Chromsäureanhydrid sich wieder gelöst hat. Darauf verdampft man die Lösung so weit, bis sich eine Krystallhaut zeigt und lässt alsdann die Flüssigkeit erkalten. Nach Verlauf von 12 bis 24 Stunden ist die grösste Menge des Chromsäureanhydrids auskrystallisirt. Durch weiteres Verdampfen der Mutterlauge können alsdann noch weitere Krystallisationen erzielt werden. Die ausgeschiedenen Krystalle von Chromsäureanhydrid werden auf einem Trichter gesammelt und nach dem Abtropfen zwischen Ziegelsteinen gepresst. Um das auf diese Weise gewonnene

Chromsäureanhydrid noch vollständig von anhaftendem saurem schwefelsaurem Kalium zu befreien, durchfeuchtet man dasselbe wiederholt mit Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1,46 und presst die Krystalle von Neuem zwischen Ziegelsteinen. Schliesslich erhitzt man die derartig gereinigten Krystalle in einer Porcellanschale auf dem Sandbade, bis keine Salpetersäure mehr durch den Geruch wahrzunehmen ist.

Auch durch Umkrystallisation aus wenig Wasser, unter Zusatz von etwas chromsaurem Baryum — um die Schwefelsäure zu entfernen —, kann das Chromsäureanhydrid gereinigt werden.

Eigenschaften. Das Chromsäureanhydrid bildet glänzende, scharlachrothe, rhombische Prismen vom specifischen Gewichte 2,8, welche in Wasser sehr leicht löslich sind. An der Luft zerfliesst das Chromsäureanhydrid zu einer rothbraunen, bei weiterem Verdünnen gelbbraunen Flüssigkeit von saurem und gleichzeitig herbem Geschmacke und von stark saurer Reaction. Die wässerige Lösung des Chromsäureanhydrids enthält die im freien Zustande nicht bekannte Chromsäure: H^2CrO^4.

Von trocknem Schwefelkohlenstoff werden die Krystalle des Chromsäureanhydrids nur sehr langsam gelöst, und können dieselben darin einige Tage lang unverändert aufbewahrt werden. Eisessig und Benzol lösen das Anhydrid in reichlicher Menge. Die meisten organischen Lösungsmittel werden von dem Chromsäureanhydrid unter Reduction zu Chromoxyd angegriffen. Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure lösen bei gewöhnlicher Temperatur das Anhydrid in reichlicher Menge auf. Setzt man einer Auflösung des Chromsäureanhydrids in concentrirter Schwefelsäure nach und nach etwas Wasser zu, so scheidet sich bei einer ganz bestimmten Concentration (ganz concentrirte Säure mit 16 bis 17 Proc. Wasser vermischt) fast die ganze Menge des gelösten Anhydrids aus, um bei weiterem Wasserzusatze sich wieder aufzulösen.

Wird das Chromsäureanhydrid mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, so entweicht Sauerstoff und es wird schwefelsaures Chromoxyd gebildet:

$2CrO^3$	+	$3H^2SO^4$	=	$3O$	+	$Cr^2(SO^4)^3$	+	$3H^2O$
Chromsäure-anhydrid		Schwefelsäure		Sauerstoff		Schwefelsaures Chromoxyd		Wasser

Starke Salzsäure führt das Chromsäureanhydrid, unter Entwickelung von Chlor, in Chromchlorid über:

$2CrO^3$	+	$12HCl$	=	$6Cl$	+	Cr^2Cl^6	+	$6H^2O$
Chromsäure-anhydrid		Chlorwasser-stoff		Chlor		Chromchlorid		Wasser

Das Chromsäureanhydrid schmilzt ungefähr bei 190°; über 250° erhitzt, giebt es Sauerstoff ab und zerfällt zunächst in schwarzes chromsaures Chromoxyd: CrO^2 oder $Cr^3O^6 = Cr^2O^3 . CrO^3$, welches bei noch höherer Temperatur sich in Chromoxyd: Cr^2O^3, verwandelt.

Da das Chromsäureanhydrid überhaupt leicht unter Abgabe von Sauerstoff sich in Chromoxyd verwandelt, so wirkt dasselbe als ein sehr

kräftiges Oxydationsmittel. So wirken schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, arsenige Säure, Zinnchlorür, Zink, Magnesium, ebenso die meisten organischen Verbindungen, namentlich Alkohol, Oxalsäure, Weinsäure, Zucker, reducirend auf das Chromsäureanhydrid ein, indem bei vollständiger Reduction grünes Chromoxyd, bei unvollständiger sauerstoffreichere, braune Verbindungen (chromsaures Chromoxyd, Chromsuperoxyd) gebildet werden. Eine Auflösung von Chromsäureanhydrid kann deshalb nicht durch Papier filtrirt werden, ebenso wenig wie man die Krystalle desselben auf Papier trocknen kann.

Auch Ammoniak wirkt reducirend auf das Chromsäureanhydrid ein. Leitet man dasselbe über das trockene Anhydrid, so wird letzteres unter lebhaftem Erglühen in Chromoxyd verwandelt, während Stickstoff und Wasserdampf entweichen:

$$\underset{\text{Chromsäure-anhydrid}}{2\,CrO^3} + \underset{\text{Ammoniak}}{2\,NH^3} = \underset{\text{Chromoxyd}}{Cr^2O^3} + \underset{\text{Stickstoff}}{2\,N} + \underset{\text{Wasser}}{3\,H^2O}$$

Bringt man eine wässerige, verdünnte Lösung des Chromsäureanhydrids mit einer verdünnten Lösung von Wasserstoffsuperoxyd zusammen, so nimmt die Mischung eine schön blaue Färbung an, vermuthlich in Folge der Bildung einer der Uebermangansäure entsprechenden Ueberchromsäure. Letztere Verbindung kann der wässerigen Flüssigkeit durch Schütteln mit Aether, worin sie mit blauer Farbe löslich ist, entzogen werden (s. S. 125).

Erkennung. Der Nachweis sehr kleiner Mengen von Chromsäureanhydrid kann in sehr scharfer Weise durch obiges Verhalten desselben gegen Wasserstoffsuperoxyd geführt werden. Zu diesem Behufe bereitet man sich eine Wasserstoffsuperoxydlösung, indem man 1 Thl. Baryumsuperoxyd mit ungefähr 100 Thln. Wasser anreibt und dann 2 Thle. verdünnte Schwefelsäure (1 : 5) zusetzt. Von dieser Lösung werden nach dem Filtriren 5 bis 10 ccm in einem Reagenzglase mit etwas Aether überschichtet und hierzu die sehr verdünnte Lösung des Chromsäureanhydrids in kleinen Portionen unter gelindem Umschütteln zugefügt. Die Anwesenheit der kleinsten Mengen von Chromsäureanhydrid macht sich alsdann durch eine Blaufärbung des Aethers bemerkbar.

Auch durch Ueberschichten der sehr verdünnten wässerigen Lösung des Chromsäureanhydrids mit einer frisch bereiteten alkoholischen Lösung von Guajakharz (1 : 100) lassen sich noch sehr kleine Mengen desselben erkennen, indem an der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten eine blaugrüne Zone, in Folge der Oxydation der in dem Guajakharze enthaltenen Guajakonsäure, auftritt.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Chromsäureanhydrids ergiebt sich zunächst durch das Aeussere. Es bilde möglichst lockere, trockene Krystalle.

Das käufliche Präparat enthält meist eine geringe Menge von schwefelsaurem und von chromsaurem Kalium. Man prüft auf Schwefelsäure, indem man die verdünnte wässerige Lösung (1 : 20) mit Salzsäure stark ansäuert und

alsdann Chlorbaryumlösung zufügt. Es entstehe nur eine schwache weisse Trübung, nicht etwa sofort ein Niederschlag von schwefelsaurem Baryum.

Die Anwesenheit von chromsaurem Salz ergiebt sich nach dem Glühen des Chromsäureanhydrids in einem Porcellan- oder Platintiegel, und Ausziehen des aus Chromoxyd bestehenden Rückstandes mit heissem Wasser, durch die Gelbfärbung der filtrirten Flüssigkeit.

Anwendung. Das Chromsäureanhydrid findet in concentrirter wässeriger Lösung eine Anwendung als Aetzmittel, in verdünnter Lösung (1 : 100) zur Härtung thierischer Gewebe behufs Darstellung mikroskopischer Präparate. Auch als energisches Oxydationsmittel findet das Chromsäureanhydrid in den Laboratorien nicht selten Verwendung.

Chromoxychlorid, Chromylchlorid, Chromsäurechlorid: CrO^2Cl^2, bildet eine dunkelrothe, fast schwarze Flüssigkeit vom specifischen Gewichte 1,92 bei 25°, welche bei 118° siedet. Auf die meisten Körper wirkt das Chromoxychlorid mit grosser Heftigkeit, bisweilen sogar unter Feuererscheinung, oxydirend ein. Durch Wasser wird es in Chromsäure und Salzsäure zerlegt.

Behufs Darstellung des Chromoxychlorids erhitzt man in einer Retorte ein geschmolzenes und nach dem Erkalten zerkleinertes Gemisch von 10 Thln. Kochsalz und 12 Thln. dichromsaurem Kalium mit 30 Thln. concentrirter Schwefelsäure.

Chromsäure und chromsaure Salze.

Wie bereits oben erwähnt, enthält die wässerige Lösung des Chromsäureanhydrids eine Säure, die Chromsäure, deren Zusammensetzung vermuthlich der Formel H^2CrO^4 entspricht. Dieselbe ist im isolirten Zustande nicht bekannt, indem sie beim Eindampfen ihrer wässerigen Lösung oder bei der Abscheidung aus ihren Salzen in Wasser und Chromsäureanhydrid zerfällt.

Die Salze der Chromsäure: Chromate — haben eine gewisse Aehnlichkeit mit denen der Schwefelsäure, sowohl in der Zusammensetzung, als auch in der Krystallform.

In denselben tritt die Chromsäure als eine zweibasische Säure auf. Sie unterscheidet sich jedoch von der Schwefelsäure und von allen anderen zweibasischen Säuren dadurch, dass sie nur neutrale und keine sauren Salze liefert. Bringt man die Lösung von neutralem chromsaurem Kalium mit einer wässerigen Lösung von Chromsäureanhydrid zusammen, oder versetzt man dieselbe mit einer stärkeren Säure, so tritt eine Veränderung der Farbe der Lösung ein, indem sie aus Gelb in Roth übergeht. Verdunstet man die Lösung, so scheiden sich schön rothe Krystalle des neutralen Salzes einer neuen, im freien Zustande ebenfalls nicht bekannten Säure, der Dichromsäure: $H^2Cr^2O^7$, ab:

K_2CrO_4	+	CrO_3	=	$K_2Cr_2O_7$
Chromsaures Kalium		Chromsäure-anhydrid		Dichromsaures Kalium

$2K_2CrO_4$	+	$2H_2SO_4$	=	$K_2Cr_2O_7$	+	$2KHSO_4$	+	H_2O
Chromsaures Kalium		Schwefelsäure		Dichromsaures Kalium		Saures schwefelsaures Kalium		Wasser

Die Dichromsäure oder Pyrochromsäure: $H_2Cr_2O_7$, kann als eine anhydrische Säure der Chromsäure angesehen, und als aus 2 Mol. derselben durch Austritt von 1 Mol. Wasser entstanden gedacht werden:

$$2H_2CrO_4 = H_2O + H_2Cr_2O_7.$$

Die Di- oder Pyrochromsäure entspricht in ihrer Zusammensetzung der Pyroschwefelsäure: $H_2S_2O_7$ (s. S. 153); ihre Structur dürfte in folgender Weise auszudrücken sein:

$$\begin{array}{l} CrO_2\!\!\begin{array}{l}\diagup OH \\ \diagdown \end{array} \\ \qquad\quad >O \\ CrO_2\!\!\begin{array}{l}\diagup \\ \diagdown OH \end{array} \end{array}$$

Auch von der Dichromsäure sind nur neutrale Salze bekannt.

Bringt man die löslichen dichromsauren Salze mit einer Basis in Berührung, so gehen sie wieder in neutrale chromsaure Verbindungen über:

$K_2Cr_2O_7$	+	$2KOH$	=	$2K_2CrO_4$	+	H_2O
Dichromsaures Kalium		Kalium-hydroxyd		Chromsaures Kalium		Wasser

Die Salze der Chromsäure und Dichromsäure sind alle gelb oder roth gefärbt. Von denselben sind die der Alkalimetalle, des Calciums, des Strontiums und des Magnesiums in Wasser löslich, während fast alle übrigen darin schwer oder unlöslich sind. Von reducirenden Agentien werden die Lösungen der chromsauren und dichromsauren Salze, bei Gegenwart einer stärkeren Säure, leicht in Salze des Chromoxyds verwandelt, und färbt sich die ursprünglich gelbe oder rothgelbe Lösung in Folge dessen allmälig grün.

Erkennung. Die chromsauren- und dichromsauren Salze kennzeichnen sich meist schon durch die intensive Gelb- oder Rothfärbung. Sie werden weiter erkannt durch die unter Chromsäureanhydrid angegebenen Reactionen. Hierzu ist es jedoch erforderlich, die Lösung derselben zuvor mit Schwefelsäure sauer zu machen. Unlösliche chromsaure Salze lassen sich leicht durch Schmelzen mit einem Gemische aus kohlensaurem und salpetersaurem Alkali in lösliches, gelbes chromsaures Alkali überführen.

Setzt man zu der neutralen oder essigsauren Lösung eines chrom- oder dichromsauren Salzes die Lösung eines Bleisalzes, so entsteht ein

schön gelber Niederschlag von chromsaurem Blei: $PbCrO^4$, welches unter dem Namen Chromgelb als Farbe Verwendung findet. Erwärmt man dasselbe mit Kalkwasser oder der verdünnten Lösung eines ätzenden Alkalis, so geht es in ein orange- bis zinnoberrothes, basisches chromsaures Salz über (Chromroth). Chlorbaryum fällt aus den neutralen oder essigsauren Lösungen der chromsauren und dichromsauren Salze hellgelbes chromsaures Baryum: $BaCrO^4$; salpetersaures Silber scheidet dunkelrothes chromsaures Silber: Ag^2CrO^4 ab; salpetersaures Quecksilberoxydul liefert einen ziegelrothen Niederschlag von basisch chromsaurem Quecksilberoxydul. Alle diese Niederschläge sind in Salpetersäure löslich. Das chromsaure Blei löst sich auch in Kalilauge, das chromsaure Silber in Ammoniakflüssigkeit auf.

Chromsaures Kalium, K^2CrO^4.

(K: 40,12, Cr: 26,96, O: 32,92) oder (K^2O: 48,36, CrO^3: 51,64).

Syn.: *Kalium chromicum flavum s. neutrale*, gelbes oder neutrales chromsaures Kali, Kaliumchromat.

Darstellung. Als Ausgangsmaterial für die Darstellung des chromsauren Kaliums dient das dichromsaure Kalium (s. unten). 2 Thle. gepulvertes dichromsaures Kalium werden mit 4 Thln. kochenden Wassers übergossen und alsdann der Mischung unter Umrühren kohlensaures Kalium bis zur schwach alkalischen Reaction (nahezu 1 Thl.) zugefügt:

$$\underset{(294)}{K^2Cr^2O^7} + \underset{(138)}{K^2CO^3} = \underset{(388)}{2K^2CrO^4} + CO^2$$

Aus der filtrirten gelben Lösung scheidet sich beim Erkalten das chromsaure Kalium in Krystallen aus. Durch Eindampfen der Mutterlauge können weitere Krystallisationen erzielt werden.

Eigenschaften. Das chromsaure Kalium bildet luftbeständige, gelbe, rhombische Krystalle vom specifischen Gewichte 2,71, welche isomorph mit dem schwefelsauren Kalium sind. Es löst sich in 2 Thln. kalten Wassers zu einer intensiv gelb gefärbten, schwach alkalisch reagirenden Flüssigkeit auf. In Alkohol ist dasselbe unlöslich. Das Färbungsvermögen des chromsauren Kaliums ist so gross, dass eine im Verhältniss von 1 : 40000 bereitete wässerige Lösung noch deutlich gelb gefärbt erscheint. Auf Zusatz von Säuren färbt sich die Lösung des chromsauren Kaliums, in Folge der Bildung von dichromsaurem Kalium, roth. Beim Erhitzen schmilzt das Salz, ohne dabei eine Veränderung zu erleiden.

Ueber die Prüfung des chromsauren Kaliums s. unter dichromsaurem Kalium.

Dichromsaures Kalium: $K^2Cr^2O^7$.

(K: 26,46, Cr: 35,55, O: 37,99) oder (K^2O: 31,88, CrO^3: 68,12).

Syn.: *Kalium bichromicum, Kalium chromicum rubrum s. acidulum*, rothes oder saures chromsaures Kali, Kaliumdichromat.

Darstellung. Die Gewinnung des dichromsauren Kaliums geschieht fabrikmässig aus dem Chromeisenstein: $FeOCr^2O^3$. Behufs Darstellung desselben glühte man früher ein inniges Gemisch aus fein gepulvertem Chromeisenstein, kohlensaurem Kalium und Salpeter, laugte die im Wesentlichen aus Eisenoxyd und chromsaurem Kalium bestehende Schmelze mit heissem Wasser aus, führte das in der Lösung enthaltene chromsaure Kalium: K^2CrO^4, durch Zusatz von Salpetersäure in dichromsaures Kalium: $K^2Cr^2O^7$, über und reinigte die nach dem Eindampfen sich ausscheidenden Krystalle durch Umkrystallisation.

Jetzt verfährt man bei der Darstellung des dichromsauren Kaliums gewöhnlich auf folgende Weise: Der Chromeisenstein wird, nachdem er geglüht, gepocht und fein gemahlen ist (2 Thle.) mit Aetzkalk (3 Thle.) und kohlensaurem Kalium (1 Thl.) gemischt und alsdann unter fortwährendem Umrühren in Flammenöfen zur Rothgluth erhitzt. Nach Beendigung der hierbei sich vollziehenden Oxydation bildet die Masse ein grünlichgelb gefärbtes Gemenge von Eisenoxyd, Aetzkalk, chromsaurem Calcium: $CaCrO^4$, und chromsaurem Kalium: K^2CrO^4, aus dem durch Ausziehen mit kochendem Wasser die letzteren beiden Verbindungen in Lösung übergeführt werden. Die Ueberführung des in der geklärten Flüssigkeit, neben chromsaurem Kalium, vorhandenen chromsauren Calciums in chromsaures Kalium geschieht entweder durch Zusatz von kohlensaurem oder von schwefelsaurem Kalium, wodurch das Calcium als kohlensaures resp. schwefelsaures Calcium abgeschieden wird, während chromsaures Kalium in Lösung geht:

$CaCrO^4$	+	K^2CO^3	=	K^2CrO^4	+	$CaCO^3$
Chromsaures Calcium		Kohlensaures Kalium		Chromsaures Kalium		Kohlensaures Calcium

$CaCrO^4$	+	K^2SO^4	=	K^2CrO^4	+	$CaSO^4$
Chromsaures Calcium		Schwefelsaures Kalium		Chromsaures Kalium		Schwefelsaures Calcium

Die so gewonnene Lösung von chromsaurem Kalium versetzt man alsdann mit einer zur Umwandlung desselben in dichromsaures Kalium genügenden Menge von Salpetersäure oder Schwefelsäure und reinigt schliesslich die nach dem Eindampfen und Erkalten sich abscheidenden Krystalle durch Umkrystallisation. Das durch Zusatz der Salpetersäure gebildete salpetersaure Kalium bleibt ebenso wie das bei Anwendung von Schwefelsäure entstandene saure schwefelsaure Kalium in den Mutterlaugen:

$2K^2CrO^4$	+	$2HNO^3$	=	$K^2Cr^2O^7$	+	$2KNO^3$	+	H^2O
Chromsaures Kalium		Salpetersäure		Dichromsaures Kalium		Salpetersaures Kalium		Wasser

$2K^2CrO^4$	+	$2H^2SO^4$	=	$K^2Cr^2O^7$	+	$2KHSO^4$	+	H^2O
Chromsaures Kalium		Schwefelsäure		Dichromsaures Kalium		Saures schwefelsaures Kalium		Wasser

Eigenschaften. Das dichromsaure Kalium wird nach dem gewöhnlichen Sprachgebrauche häufig als saures chromsaures Kalium bezeichnet, obschon einem solchen Salze die Formel $KHCrO^4$ zukommen würde. Wie bereits oben erörtert, sind derartige saure Salze der Chromsäure bis jetzt nicht bekannt, vielmehr ist das fälschlicher Weise als saures chromsaures Kalium bezeichnete Salz die neutrale Kaliumverbindung der Dichromsäure: $H^2Cr^2O^7$.

Das dichromsaure Kalium krystallisirt in schön rothen, wasserfreien, triklinen Säulen oder Tafeln vom specifischen Gewichte 2,69. Dieselben lösen sich bei gewöhnlicher Temperatur in 10 Thln., bei 100^0 in $1^1/_4$ Thln. Wassers. In Alkohol sind sie unlöslich. Die rothgelbe wässerige Lösung des dichromsauren Kaliums röthet Lackmus und besitzt einen bitterlichherben Geschmack. Beim Kochen nimmt die Lösung eine intensivere Färbung an.

Erhitzt schmilzt das dichromsaure Kalium ohne Zersetzung zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, welche beim Erkalten wieder krystallinisch erstarrt. Erst bei Weissgluthtemperatur wird es in Sauerstoff, Chromoxyd und gelbes chromsaures Kalium zerlegt:

$$2K^2Cr^2O^7 = 3O + Cr^2O^3 + 2K^2CrO^4$$

Dichromsaures Kalium — Sauerstoff — Chromoxyd — Chromsaures Kalium

Mit concentrirter Schwefelsäure (4 Thln.) erhitzt, verwandelt sich das dichromsaure Kalium (3 Thle.) unter Abgabe von Sauerstoff in schwefelsaures Chromoxyd-Kalium (Chromalaun):

$$K^2Cr^2O^7 + 4H^2SO^4 = [Cr^2(SO^4)^3 + K^2SO^4] + 3O + 4H^2O$$

Dichromsaures Kalium — Schwefelsäure — Chromalaun — Sauerstoff — Wasser

Aus der gesättigten, wässerigen Lösung des dichromsauren Kaliums scheidet concentrirte Schwefelsäure Chromsäureanhydrid ab (s. S. 649).

Salzsäure wirkt in der Kälte und in verdünnter Lösung nur sehr langsam auf das dichromsaure Kalium ein; erwärmt man das Salz gelinde mit concentrirter Salzsäure, so bildet sich chlorchromsaures Kalium: $K^2Cr^2O^6Cl^2$, welches beim Erkalten in flachen rothen Prismen auskrystallisirt:

$$K^2Cr^2O^7 + 2HCl = H^2O + K^2Cr^2O^6Cl^2$$

Dichromsaures Kalium — Chlorwasserstoff — Wasser — Chlorchromsaures Kalium

Bei stärkerer Erwärmung findet eine weitere Zersetzung, unter Entwickelung von Chlor statt (s. S. 160):

$$K^2Cr^2O^7 + 14HCl = Cr^2Cl^6 + 2KCl + 7H^2O + 6Cl$$

Dichromsaures Kalium — Chlorwasserstoff — Chromchlorid — Chlorkalium — Wasser — Chlor

Die vollständige Zerlegung des dichromsauren Kaliums im Sinne der vorstehenden Gleichung findet jedoch nur sehr langsam statt.

Schwefelwasserstoff reducirt das dichromsaure Kalium in wässeriger Lösung unter Abscheidung von Schwefel. Wendet man nur wenig Schwefelwasserstoff an, so entsteht zunächst chromsaures Kalium, welches bei weiterer Einwirkung schliesslich vollständig in Chromhydroxyd, unter gleichzeitiger Bildung von Kaliumsulfhydrat, übergeführt wird:

$2K^2Cr^2O^7$	+	$3H^2S$	=	$2K^2CrO^4$	+	$Cr^2(OH)^6$	+	$3S$
Dichromsaures Kalium		Schwefelwasserstoff		Chromsaures Kalium		Chromhydroxyd		Schwefel

$2K^2CrO^4$	+	$7H^2S$	=	$Cr^2(OH)^6$	+	$4KSH$	+	$3S$	+	$2H^2O$
Chroms. Kalium		Schwefelwasserstoff		Chromhydroxyd		Kaliumsulfhydrat		Schwefel		Wasser

Bei Gegenwart einer freien Mineralsäure findet durch Schwefelwasserstoff ebenfalls eine Reduction statt, indessen tritt dabei nur eine Abscheidung von Schwefel ein, während das gebildete Chromhydroxyd als Chromoxydsalz in Lösung bleibt:

$K^2Cr^2O^7$	+	$4H^2SO^4$	+	$3H^2S$	=	$Cr^2(SO^4)^3$
Dichromsaures Kalium		Schwefelsäure		Schwefelwasserstoff		Schwefelsaures Chromoxyd
+	K^2SO^4	+	$3S$	+	$7H^2O$	
	Schwefels. Kalium		Schwefel		Wasser	

Dampft man eine derartig reducirte Lösung ein, so scheiden sich nach dem Erkalten allmälig violette Krystalle von schwefelsaurem Chromoxyd-Kalium (Chromalaun) ab. Dasselbe Salz wird auch gebildet durch Einleiten von Schwefligsäureanhydrid in eine mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung des dichromsauren Kaliums, ebenso auch beim Kochen der letzteren mit Alkohol.

Durch Lösen des dichromsauren Kaliums in heisser concentrirter Salpetersäure (1,33 specifisches Gewicht) erhält man die Kaliumsalze einer Trichromsäure: $K^2Cr^3O^{10}$, und einer Tetrachromsäure: $K^2Cr^4O^{13}$. Die Tri- und Tetrachromsäure sind im freien Zustande ebensowenig bekannt wie die Dichromsäure. Sie leiten sich ebenso wie letztere als anhydrische Säuren von der Chromsäure: H^2CrO^4, ab:

$H^2Cr^2O^7$	=	$2H^2CrO^4$	—	H^2O
Dichromsäure		Chromsäure		Wasser
$H^2Cr^3O^{10}$	=	$3H^2CrO^4$	—	$2H^2O$
Trichromsäure		Chromsäure		Wasser
$H^2Cr^4O^{13}$	=	$4H^2CrO^4$	—	$3H^2O$
Tetrachromsäure		Chromsäure		Wasser

Die Kaliumsalze der Tri- und Tetrachromsäure bilden tiefrothe Krystalle, die durch Wasser in dichromsaures Kalium und Chromsäureanhydrid zerlegt werden.

Prüfung. Das dichromsaure Kalium findet sich im krystallisirten Zustande meist in genügender Reinheit im Handel vor. Seine Prüfung beschränkt sich

auf den Nachweis der Abwesenheit von schwefelsaurem Kalium, von Chlorkalium und von Calciumverbindungen, welcher in folgender Weise auszuführen ist:

Die im Verhältnisse von 1 : 10 bereitete wässerige Lösung werde mit Salzsäure sauer gemacht und alsdann mit Chlorbaryumlösung versetzt: es trete keine, oder doch nur eine sehr geringe Trübung ein — schwefelsaures Kalium. Salpetersaure Silberlösung bewirke in der mit Salpetersäure stark angesäuerten wässerigen Lösung (1 : 10) keine Trübung — Chlorkalium.

Auf Zusatz von Ammoniak und oxalsaurem Ammonium werde die wässerige Lösung des dichromsauren Kaliums nicht getrübt — Calciumverbindungen.

Anwendung. Das dichromsaure Kalium findet als Arzneimittel nur selten eine Anwendung, dagegen dient dasselbe in der Technik als Ausgangsmaterial zur Darstellung aller Chromverbindungen, von denen besonders die Chromfarben eine ausgedehnte Verwendung gefunden haben. Grosse Mengen von dichromsaurem Kalium finden auch eine Anwendung in der Zeugdruckerei und in der Theerfarbenindustrie, wo es besonders bei der Darstellung von Anilinviolett und von Alizarin aus Anthracen als Oxydationsmittel benutzt wird.

Das chromsaure Natrium, welches durch Neutralisation von Chromsäure mit kohlensaurem Natrium erhalten wird, scheidet sich über 30^0 in wasserfreien Krystallen: Na^2CrO^4, ab. Bei niederer Temperatur bilden sich wasserhaltige, gelbe, zerfliessliche, monokline Krystalle: $Na^2CrO^4 + 10\,H^2O$, welche isomorph mit dem schwefelsauren Natrium sind.

Das dichromsaure Natrium: $Na^2Cr^2O^7 + 2H^2O$, bildet zerfliessliche, rothe Säulen. Dasselbe entsteht bei der Verdunstung einer Lösung von chromsaurem Natrium in Chromsäurelösung.

Chromsaures Ammonium: $(NH^4)^2CrO^4$, und dichromsaures Ammonium: $(NH^4)^2Cr^2O^7$, gleichen vollständig den entsprechenden Kaliumsalzen. Die Salze werden erhalten durch Zusammenbringen von Ammoniakflüssigkeit mit der erforderlichen Menge Chromsäureanhydrid.

Chromsaures Baryum: $BaCrO^4$, wird als ein gelber, in Wasser und Essigsäure unlöslicher, in Salzsäure, Salpetersäure und wässeriger Chromsäure löslicher Niederschlag erhalten durch Fällung eines löslichen Baryumsalzes mit chromsaurem Kalium. Das chromsaure Baryum findet als Farbe unter dem Namen gelbes Ultramarin Verwendung.

Aus der Lösung des chromsauren Baryums in wässeriger Chromsäure krystallisirt dichromsaures Baryum: $BaCr^2O^7 + 2H^2O$, in nadelförmigen Krystallen aus.

Chromsaures Blei: $PbCrO^4$. Das neutrale chromsaure Blei findet sich als Rothbleierz in schön rothen, monoklinen Krystallen vom specifischen Gewichte 5,9 bis 6,1 (Sibirien, Ural, Brasilien). Künstlich wird dasselbe durch Fällung einer Bleisalzlösung mit chromsaurem oder dichromsaurem Kalium als ein gelber, in Wasser unlöslicher, in Salpetersäure und in Kalilauge löslicher Niederschlag erhalten. Letzterer findet als Farbe unter dem Namen Chromgelb Verwendung.

Beim Erhitzen schmilzt das chromsaure Blei ohne Zersetzung zu einer braunen Masse, welche beim Erkalten strahlig-krystallinisch erstarrt. Da das chromsaure Blei bei Rothgluth alle organischen Körper vollständig oxydirt, so findet dasselbe Verwendung bei der Elementaranalyse derartiger Stoffe, namentlich wenn dieselben Haloide, Schwefel oder Phosphor enthalten.

Ein basisches chromsaures Blei: $PbCrO^4 + PbO$, findet als Farbe unter dem Namen Chromroth oder Chromzinnober Verwendung.

Letztere Verbindung wird als ein schön rothes Pulver erhalten beim Kochen von neutralem chromsaurem Blei (Chromgelb) mit einer wässerigen Lösung von chromsaurem Kalium oder beim Behandeln des neutralen chromsauren Bleies mit kalter Kali- oder Natronlauge. Als ein krystallinisches, feurig-rothes Pulver wird das basische chromsaure Blei gewonnen durch Eintragen von Chromgelb in geschmolzenen Salpeter und rasches Auswaschen der erkalteten Masse mit Wasser.

Als Chromorange findet sich ein Gemisch aus Chromroth und Chromgelb im Handel.

Das chromsaure Zink ist als neutrales Salz nicht bekannt. Als basisches Salz kommt dasselbe unter dem Namen Zinkgelb im Handel vor. Letztere Verbindung: $ZnCrO^4 + Zn(OH)^2$, entsteht als ein schön gelbes Pulver durch Zusatz einer Lösung von gelbem chromsaurem Kalium zu einer Lösung von überschüssigem schwefelsaurem Zink oder durch Digestion von kohlensaurem Zink mit Chromsäurelösung.

Salze des Chroms.

Das Chrom liefert nur eine, den Eisenoxydsalzen entsprechende Reihe von Salzen, in denen es ebenso wie das Eisen als ein dreiwerthiges Element figurirt (s. S. 575 und 581); Verbindungen, welche den Eisenoxydulsalzen entsprechen, sind von dem Chrom kaum bekannt.

Die Chromoxydsalze zeichnen sich alle durch eine schön grüne oder violette Färbung aus; die Lösung derselben lässt das Licht mit rother Farbe durch. Die in Wasser löslichen röthen Lackmuspapier, die in Wasser unlöslichen lösen sich meistens in Salzsäure. Einige dieser Salze sind in zwei verschieden gefärbten Modificationen, einer grünen und einer violetten bekannt, von denen nur die letztere Krystalle liefert (s. unten).

Erkennung. Die Chromoxydsalze kennzeichnen sich zunächst durch die grüne oder violette Farbe. Sie werden weiter erkannt durch folgendes Verhalten:

Ammoniak fällt aus den grün gefärbten Lösungen graugrünes, aus den violett gefärbten graublaues Chromhydroxyd, welches in einem Ueberschusse des Fällungsmittels, namentlich bei Gegenwart von viel

Ammoniaksalzen, sich zum Theil mit roth-violetter Farbe auflöst. Verjagt man durch Erwärmen das überschüssige Ammoniak oder vermeidet man bei der Fällung einen Ueberschuss davon, so wird alles Chrom als Chromhydroxyd abgeschieden.

Kalium- und Natriumhydroxyd fällen alkalihaltiges Chromhydroxyd, welches in einem Ueberschusse des Fällungsmittels sich leicht wieder löst, durch Kochen der Lösung aber vollständig wieder abgeschieden wird. Kocht man die grüne Lösung des Chromhydroxydes in Kalium- oder Natriumhydroxyd mit etwas Bleisuperoxyd, so färbt sie sich durch gebildete Chromsäure gelb; das Filtrat scheidet alsdann auf Zusatz von Essigsäure gelbes chromsaures Blei ab.

Schwefelammonium scheidet aus den Lösungen der Chromoxydsalze Chromhydroxyd ab.

Kohlensaures Kalium und kohlensaures Natrium erzeugen einen hellgrünen, bald bläulich werdenden, etwas Kohlensäure enthaltenden Niederschlag, der im Ueberschusse des Fällungsmittels mit grünlicher, bald bläulich werdender Farbe löslich ist, sich aus der Lösung durch Kochen aber wieder abscheidet.

Durch Schmelzen mit kohlensaurem und salpetersaurem Alkali werden die Chromoxydsalze leicht in gelbes chromsaures Alkali verwandelt.

Ueber das Verhalten der Chromverbindungen in der Phosphorsalz- und Boraxperle s. S. 646.

Schwefelsaures Chromoxyd: $Cr^2(SO^4)^3 + 18H^2O$. Löst man Chromhydroxyd in der berechneten Menge oder in ein wenig mehr Schwefelsäure, so erhält man eine grüne Lösung, welche weder beim Eindampfen, noch beim Vermischen mit Alkohol Krystalle liefert. Lässt man diese grüne Lösung jedoch längere Zeit stehen, so färbt sie sich allmälig violett und erstarrt dann zu einer violetten Krystallmasse obiger Zusammensetzung. Das Salz bildet blau-violette, octaëdrische Krystalle, welche in Wasser mit violetter Farbe löslich sind, und aus dieser Lösung durch Alkohol wieder gefällt werden.

Kocht man jedoch eine solche violette Lösung, so nimmt sie eine grüne Farbe an und wird alsdann durch Alkohol nicht gefällt, ebensowenig resultiren beim Abdampfen derselben Krystalle, sondern nur eine amorphe grüne Masse. Bei längerem Stehen geht allmälig diese grün gefärbte Lösung des schwefelsauren Chromoxyds wieder in eine violette über, welche auf Zusatz von Alkohol dann von Neuem Krystalle liefert. Diese eigenthümliche Erscheinung findet vielleicht darin eine Erklärung, dass in der violetten Lösung das normale Salz $Cr^2(SO^4)^3 + 18H^2O$, in der grünen ein wasserärmeres, nicht krystallisirbares enthalten ist.

Schwefelsaures Chromoxyd-Kalium: $K^2Cr^2(SO^4)^4 + 24H^2O$. (Chromalaun.) Vermischt man eine wässerige, violette Lösung von schwefelsaurem Chromoxyd mit einer solchen von schwefelsaurem Kalium, so scheiden sich nach dem Erkalten der genügend concentrirten Lösung tief violettrothe, fast schwarze Octaëder von schwefelsaurem Chromoxyd-Kalium (Chromalaun) ab. Dieselben werden auch aus einer mit Schwefelsäure versetzten wässerigen Lösung von dichromsaurem Kalium durch Sättigen mit Schwefligsäureanhydrid

oder durch Zusatz von Alkohol, Oxalsäure oder anderen leicht oxydirbaren Substanzen erhalten.

Die Krystalle des schwefelsauren Chromoxyd-Kaliums lösen sich in Wasser zu einer violett gefärbten Flüssigkeit auf, welche beim Erhitzen eine gleiche Veränderung erleidet wie die wässerige Lösung des schwefelsauren Chromoxyds (s. oben).

Das Kalium kann in dem schwefelsauren Chromoxyd-Kalium auch durch andere einwerthige Metalle, wie Natrium, Ammonium, Rubidium ersetzt werden, ohne dass die Krystallform desselben dadurch eine Veränderung erleidet (siehe unter gewöhnlichem Alaun).

Das salpetersaure Chromoxyd: $Cr^2(NO^3)^6 + 18 H^2O$, ist nur schwierig aus der durch Auflösen von Chromhydroxyd in Salpetersäure bereiteten Lösung in Krystallen zu erhalten.

Phosphorsaures Chromoxyd: $Cr^2(PO^4)^2 + 12 H^2O$, entsteht als ein bläulich-grüner Niederschlag beim Vermischen einer Lösung von schwefelsaurem Chromoxyd-Kalium mit phosphorsaurem Natrium.

Schwefelverbindungen des Chroms.

Der Schwefel verbindet sich mit dem Chrom in zwei Verhältnissen:

CrS: Einfach-Schwefelchrom oder Chromsulfür,
Cr^2S^3: Anderthalb-Schwefelchrom oder Chromsulfid.

Das Einfach-Schwefelchrom: CrS, ist als schwarzer Daubrelit in einem mexikanischen Meteoreisen gefunden worden.

Das Anderthalb-Schwefelchrom: Cr^2S^3, entsteht als eine grau-schwarze, metallglänzende Masse durch directe Vereinigung von Chrom und Schwefel in der Wärme, oder beim Leiten von Schwefelwasserstoff über stark glühendes Chromchlorid oder über weiss glühendes Chromoxyd.

Aluminium, Al.

Atomgewicht 27,4, vierwerthig.

Geschichtliches. Das Aluminium ist von Wöhler im Jahre 1827 in Gestalt eines grauen Metallpulvers aus dem Chloraluminium isolirt worden. Als zusammengeschmolzene, stark nadelkopfgrosse Kugeln wurde das Aluminium von Wöhler erst im Jahre 1845 gewonnen. Die technische Bereitungsweise des Aluminiums lehrte 1854 St. Claire Deville.

Vorkommen. Das Alumium findet sich in der Natur nicht im gediegenen Zustande, dagegen kommen seine Verbindungen in so grosser Verbreitung und in so grosser Menge im Mineralreiche vor, dass dieses Element nach dem Sauerstoff und dem Silicium als das auf der Erde am meisten verbreitete zu bezeichnen ist. Als Oxyd: Al^2O^3, findet sich das Aluminium in dem Corund, dem Rubin, dem Sapphir; als Hydroxyd in dem Hydrargillit: $Al^2(OH)^6$, dem Diaspor: $Al^2O^2(OH)^2$, dem

Bauxit: $Al^2O(OH)^4$. In Verbindung mit Schwefelsäure bildet das Aluminium den Federalaun oder das Haarsalz: $Al^2(SO^4)^3 + 18H^2O$, den Aluminit: $(AlO)^2SO^4 + 9H^2O$, und den Alaunstein: $Al^2K^2(SO^4)^4 + 2Al^2(OH)^6$; in Verbindung mit Phosphorsäure den Gibbsit: $Al^2(PO^4)^2 + 8H^2O$, den Wawellit: $2Al^2(PO^4)^2 + Al^2(OH)^6 + 9H^2O$, etc.; in Verbindung mit Fluor den Kryolith: $Al^2F^6 + 6NaF$.

Am bei Weitem häufigsten kommt das Aluminium in Verbindung mit Kieselsäure in der Natur vor: Aluminiumsilicate. So enthalten z. B. der Glimmer und der Feldspath, zwei der verbreitetsten Mineralien, als wesentlichsten Bestandtheil Aluminiumsilicat, ebenso besteht das erdige Zersetzungsproduct der Feldspathgesteine, der Thon, der Hauptmasse nach nur aus wasserhaltigem Aluminiumsilicate.

Im Pflanzenreiche finden sich die Verbindungen des Aluminiums nur sehr vereinzelt (in einigen Lycopodiumarten, einigen Cryptogamen), im thierischen Organismus dagegen als normaler Bestandtheil gar nicht vor.

Darstellung. In Folge der grossen Affinität, welche das Aluminium zum Sauerstoff besitzt, lässt sich dasselbe aus dem Aluminiumoxyde weder durch Reduction mit Wasserstoff, noch durch Reduction mit Kohle bereiten. Man benutzt daher zur Darstellung des Aluminiums das Aluminiumchlorid: Al^2Cl^6, welches sowohl beim Ueberleiten über schmelzendes Natrium, als auch bei der Elektrolyse seiner schmelzbaren Doppelverbindung mit Chlornatrium: $Al^2Cl^6 + 2NaCl$, metallisches Aluminium liefert.

Einfacher und ergiebiger gestaltet sich die Bereitungsweise des Aluminiums bei der directen Einwirkung von Natrium auf Aluminiumchlorid-Chlornatrium: $Al^2Cl^6 + 2NaCl$. Zu diesem Zwecke erhitzt man ein Gemisch aus 100 Thln. Aluminiumchlorid-Chlornatrium, 40 Thln. Kryolith und 35 Thln. metallischen Natriums bei allmälig steigender Temperatur auf der Sohle eines Flammenofens, auf dessen Boden sich allmälig das gebildete Metall ansammelt.

Auch durch Einwirkung von Zink auf Chloraluminium-Chlornatrium, ebenso durch Zusammenschmelzen eines Gemisches gleicher Theile Kryolith und Chlorkalium mit metallischem Natrium lässt sich Aluminiummetall bereiten.

Eigenschaften. Das Aluminium ist ein zinnweisses, stark glänzendes, dehnbares und dabei doch festes Metall vom specifischen Gewichte 2,7. Vermöge seiner Dehnbarkeit lässt sich das Aluminiummetall zu dünnem Bleche auswalzen und zu feinem Drahte ausziehen. Bei etwa 700° schmilzt das Metall, ohne sich jedoch bei höherer Temperatur zu verflüchtigen. Das Aluminium ist nur sehr schwach magnetisch, dagegen ist es ein ziemlich guter Leiter der Elektricität.

An trockner und an feuchter Luft erleidet das reine Aluminium keine Veränderung. Sogar beim Schmelzen an der Luft oxydirt sich das compacte Aluminium nicht; beim Erhitzen im Sauerstoff findet oberflächliche Oxydation statt.

In feiner Vertheilung oder in Form von dünnen Blättchen verbrennt dagegen das Aluminium mit intensivem Lichte zu Aluminiumoxyd, wenn es im Sauerstoff erhitzt wird.

Pulverförmiges Aluminium, ebenso auch Blattaluminium zersetzen bei 100° das Wasser nur langsam unter Entwickelung von Wasserstoff. Compacteres Aluminium wird vom Wasser bei 100° durchaus nicht verändert.

Salzsäure löst das Aluminium leicht unter Entwickelung von Wasserstoff in Gestalt von Aluminiumchlorid: Al^2Cl^6, auf. Salpetersäure greift selbst in concentrirtem Zustande das Aluminium nicht an. Kalte concentrirte Schwefelsäure, ebenso kalte verdünnte Schwefelsäure greifen das Metall nicht an; in der Wärme wird dasselbe als schwefelsaures Aluminium: $Al^2(SO^4)^3$, gelöst. Essigsäure löst das Aluminium schon in der Kälte, schneller beim Erwärmen, unter Entwickelung von Wasserstoff und Bildung von essigsaurem Aluminium: $Al^2(C^2H^3O^2)^6$, auf. Auch Kali- oder Natronlauge wirken unter Entwickelung von Wasserstoff lösend auf das Metall ein.

Anwendung. Die schön weisse Farbe, welche das reine Aluminium besitzt, die Beständigkeit an der Luft, das geringe specifische Gewicht, sowie die Festigkeit desselben, machen das Aluminiummetall zu einer Reihe von technischen Verwendungen geeignet. Trotzdem ist die Anwendung des Aluminiums nicht die ausgedehnte geworden, welche man nach der Entdeckung der technischen Darstellungsweise desselben erwartete. Die Ursache hiervon liegt einestheils in dem Umstande, dass das Metall vorläufig noch zu theuer ist, anderentheils aber auch darin, dass das Metall durch kleine Verunreinigungen, die bei der Fabrikation nur schwierig zu entfernen sind, manche seiner vorzüglichen Eigenschaften theilweise einbüsst. Namentlich widerstehen die aus Aluminium gefertigten Gegenstände nicht der Einwirkung alkalischer Flüssigkeit; ferner erleiden dieselben an der Luft eine oberflächliche Oxydation, wenn das dazu verwendete Metall nicht ganz rein ist.

Gegenwärtig benutzt man das Aluminium zur Herstellung von einzelnen Schmuckgegenständen, einzelner physikalischer und chirurgischer Intrumente, kleiner Gewichtsstücke etc.

Da das Aluminium sich mit einigen Metallen leicht legiren lässt, so hat man dasselbe auch in dieser Gestalt zur technischen Verwendung gebracht. Besonders ist es eine Legirung, welche aus 90 Thln. Kupfer und 10 Thln. Aluminium besteht, die wegen ihrer goldähnlichen Farbe als Aluminiumbronze zur Herstellung von Schmuckgegenständen etc. zur Anwendung gelangt ist. Zur Herstellung von Wagebalken für chemische Wagen ist ferner eine Aluminium-Silberlegirung, welche 4 Proc. von letzterem Metalle enthält, benutzt worden.

Erkennung. Die Salze des Aluminiums sind ungefärbt, wenn deren Säure eine farblose ist. Bei Glühhitze erleiden dieselben eine Zersetzung, wenn die betreffende Säure eine flüchtige ist. Glüht man ein Aluminiumsalz vor dem Löthrohre, befeuchtet die dabei schliesslich entstandene weisse, unschmelzbare Masse mit salpetersaurer Kobaltlösung

und glüht dieselbe abermals, so nimmt der Rückstand eine schön blaue Farbe an (Thenard's Blau). Diese Erkennungsweise der Aluminiumverbindungen ist jedoch nur mit Sicherheit bei nicht leicht schmelzbaren, aluminiumhaltigen Substanzen anzuwenden, da leicht schmelzbare Verbindungen unter diesen Umständen, auch bei Abwesenheit von Aluminiumverbindungen, blau gefärbte Schmelzen liefern.

Die Salze des Aluminiums lösen sich theilweise in Wasser, theilweise erst auf Zusatz von Säuren, theilweise sind sie auch in Säuren unlöslich. Die in Wasser löslichen Aluminiumsalze zeigen saure Reaction.

Kalium- und Natriumhydroxyd erzeugen in den Lösungen der Aluminiumsalze einen weissen gallertartigen Niederschlag von basischem Thonerdesalz, welches in einem Ueberschusse des Fällungsmittels löslich ist. Aus letzterer Lösung wird das Aluminium durch Zusatz von Chlorammonium oder durch Neutralisation mit Salzsäure und Uebersättigen mit kohlensaurer Ammoniumlösung als Aluminiumhydroxyd: $Al^2(OH)^6$, abgeschieden. Durch Einleiten von Kohlensäureanhydrid erleidet die alkalische Aluminiumsalzlösung eine Trübung, nicht dagegen durch Kochen oder durch Einleiten von Schwefelwasserstoff.

Ammoniak, kohlensaures Ammonium und Schwefelammonium scheiden aus den Aluminiumsalzlösungen gallertartiges Aluminiumhydroxyd: $Al^2(OH)^6$, ab, welches in überschüssiger Ammoniakflüssigkeit, zum Unterschiede von den Zinkverbindungen, nur sehr wenig, in den beiden letzteren Fällungsmitteln gar nicht löslich ist. Auch in Chlorammoniumlösung ist das Aluminiumhydroxyd unlöslich (Unterschied von den Magnesiumsalzen). Die Gegenwart von Weinsäure, ebenso wie die vieler anderer nicht flüchtiger organischer Säuren verhindert die Fällung der Aluminiumsalze durch ätzende Alkalien.

Kohlensaures Kalium und kohlensaures Natrium fällen aus den Lösungen der Aluminiumsalze Aluminiumhydroxyd oder basisches Aluminiumsalz, welches nur in einem grossen Ueberschusse des Fällungsmittels löslich ist.

Das in der Natur als Corund, Sapphir, Rubin und Smirgel vorkommende krystallisirte Aluminiumoxyd ist ebenso wie das stark geglühte amorphe Aluminiumoxyd in Säuren und in wässerigen ätzenden Alkalien fast ganz unlöslich. Ein gleiches Verhalten zeigen die im Mineralreiche vorkommenden Aluminiumsilicate. Diese unlöslichen Aluminiumverbindungen werden durch Schmelzen mit ätzenden oder kohlensauren Alkalien (Aluminiumsilicate), oder durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kalium (Corund etc.), in lösliche Gestalt übergeführt. Bei der Untersuchung der Aluminiumsilicate ist nach dem Schmelzen, behufs weiterer Prüfung, zuvor die Kieselsäure, wie S. 360 erörtert, abzuscheiden.

Quantitative Bestimmung. Das Aluminium wird gewöhnlich als Aluminiumoxyd: Al^2O^3, zur Wägung gebracht. Zu diesem Behufe versetzt man die verdünnte Auflösung des zu bestimmenden Aluminiumsalzes mit Ammoniakflüssigkeit oder kohlensaurer Ammoniumlösung im sehr geringen Ueberschusse,

lässt das ausgeschiedene Aluminiumhydroxyd absetzen, filtrirt die über demselben befindliche klare Flüssigkeit ab, und übergiesst den Niederschlag in dem zur Fällung benutzten Becherglase nochmals mit heissem Wasser. Da das gefällte Aluminiumhydroxyd die Poren des Filters leicht verstopft, und in Folge dessen das Filtriren und Auswaschen nur sehr langsam von Statten geht, so empfiehlt es sich, den Niederschlag nicht gleich auf einem Filter zu sammeln, sondern ihn wiederholt mit heissem Wasser zu übergiessen, und nur die klare Flüssigkeit nach dem vollständigen Absetzen zunächst abzufiltriren.

Diese Operationen sind so oft zu wiederholen, bis das Aluminiumhydroxyd vollständig ausgewaschen ist, und erst dann werde dasselbe auf das Filter gebracht. Nachdem der Niederschlag gut getrocknet worden ist, werde derselbe stark geglüht und als Aluminiumoxyd: Al^2O^3, gewogen.

Sollte bei der Fällung des Aluminiumhydroxyds mittelst Ammoniak oder kohlensaurem Ammonium ein starker Ueberschuss des Fällungsmittels angewendet worden sein, so ist die Mischung vor der Filtration so lange gelinde zu erwärmen, bis der Geruch nach Ammoniak nicht mehr zu bemerken ist.

Enthält die zu fällende Aluminiumsalzlösung grössere Mengen von Alkalisalzen, so ist das abgeschiedene Aluminiumhydroxyd, behufs vollständiger Entfernung derselben, nach dem Auswaschen noch einmal in Salzsäure zu lösen, alsdann wiederum mit Ammoniak zu fällen und von Neuem in der oben beschriebenen Weise auszuwaschen.

Die Berechnung der auf diese Weise ermittelten Menge Aluminiumoxyds auf Aluminium geschieht nach dem Ansatze:

$$\underset{(102,8)}{Al^2O^3} : \underset{(54,8)}{2\,Al} = \text{gefundene Menge } Al^2O^3 : x$$

Verbindungen des Aluminiums.

Haloidverbindungen.

Das Aluminium vereinigt sich mit dem Chlor, ebenso wie mit den übrigen Halogenen, nur in einem Mengenverhältnisse zu Verbindungen von der Zusammensetzung: Al^2h^6 (h = Cl, Br, J, F).

Aluminiumchlorid: Al^2Cl^6.

Diese Verbindung wird im wasserfreien Zustande erhalten durch Erhitzen von Aluminium im Chlorgase oder durch Glühen eines Gemisches von Thonerde (Aluminiumoxyd) mit Kohle in einem Strome trocknen Chlorgases.

Das Aluminiumchlorid bildet im reinen wasserfreien Zustande eine weisse, krystallinische Masse, welche an der Luft begierig Feuchtigkeit anzieht. Beim Erhitzen verflüchtigt es sich, ohne vorher zu schmelzen. Das specif. Gewicht des Dampfes wurde als 9,3 (Luft = 1) ermittelt, woraus sich als Moleculargewicht des Aluminiumchlorids 268,7 (28,9 × 9,3, s. S. 61) ergiebt, ein Werth, welcher der Formel Al^2Cl^6 (267,8) so an-

nähernd entspricht, dass letztere als die richtige anzusehen und somit auch das Aluminium als ein vierwerthiges Element zu betrachten ist:

$$\begin{array}{l} Al \begin{cases} Cl \\ Cl \\ Cl \end{cases} \\ \;| \\ Al \begin{cases} Cl \\ Cl \\ Cl \end{cases} \end{array}$$

Das wasserfreie Aluminiumchlorid findet zur Synthese organischer Verbindungen Verwendung. Aus der Lösung des Aluminiummetalles oder des Aluminiumhydroxydes in Salzsäure scheiden sich beim Verdunsten farblose, zerfliessliche Krystalle aus, denen die Formel: $Al^2Cl^6 + 12H^2O$, zukommt.

Das Chloraluminium hat in Gestalt einer wässerigen, 10 procentigen Lösung eine Anwendung als Verbandwasser gefunden: *Liquor aluminii chlorati*, Chlor-Alumlösung, flüssige salzsaure Thonerde. In mehr oder minder reinem Zustande ist auch das wasserhaltige Chloraluminium als Desinfectionspulver verwendet, und zu diesem Zwecke als Chlor-Alum, Chloralum, Chlor-Alumpulver, Chloralum- powder, Chloraluminiumhydrat in den Handel gebracht worden.

Das Aluminiumbromid: Al^2Br^6, und das Aluminiumjodid: Al^2J^6, gleichen in ihrer Bereitungsweise und in ihren Eigenschaften dem Aluminiumchlorid. Dasselbe gilt von den wasserhaltigen Verbindungen: $Al^2Br^6 + 12H^2O$, und $Al^2J^6 + 12H^2O$.

Das Chlor-, Brom- und Jodaluminium vereinigt sich mit den entsprechenden Haloidverbindungen der Alkalimetalle zu krystallisirbaren Doppelsalzen, z. B.: Aluminiumchlorid-Chlorkalium: $Al^2Cl^6 + 2KCl$, Aluminiumchlorid-Chlornatrium: $Al^2Cl^6 + 2NaCl$, Aluminiumbromid-Bromkalium: $Al^2Br^6 + 2NaBr$, Aluminiumjodid-Jodkalium: $Al^2J^6 + 2KJ$ etc.

Auch das Fluoraluminium: Al^2F^6, welches durch Auflösen von Aluminiumhydroxyd in wässeriger Flusssäure und Sublimation der nach dem Eindampfen verbleibenden Masse im Wasserstoffstrome in würfelähnlichen Rhomboëdern gewonnen wird, bildet mit den Fluorverbindungen der Alkalimetalle Doppelsalze. Von letzteren Verbindungen ist das Aluminiumfluorid-Fluornatrium, der Kryolith: $Al^2F^6 + 6NaF$, von besonderer Wichtigkeit.

Der Kryolith kommt in mächtigen Lagern bei Jvitût in der an der Westküste Grönlands gelegenen Arsukbucht vor. Im reinen Zustande bildet der Kryolith eine schneeweisse, leicht zerreibliche, leicht spaltbare und leicht schmelzbare Masse, welche in Wasser unlöslich ist. Das specifische Gewicht des Kryoliths beträgt 2,96. Meist kommt das Mineral jedoch verunreinigt vor mit grösseren oder geringeren Mengen von Quarz, Flussspath, Kalkspath, Bleiglanz, Schwefelkies, Kupferkies etc., Beimengungen, welche dem Kryolith eine röthliche, bräunliche oder blaugraue Farbe ertheilen.

Der Kryolith findet zur Darstellung von Soda (s. S. 467), sowie zur Gewinnung von Aluminiumverbindungen und Aluminiummetall ausgedehnte Verwendung.

Sauerstoff- und Sauerstoff-Wasserstoffverbindungen des Aluminiums.

Das Aluminium liefert mit Sauerstoff nur eine Verbindung, das Aluminiumoxyd: Al^2O^3, welches auch als Alaunerde oder als Thonerde bezeichnet wird.

Aluminiumoxyd: Al^2O^3.

(Al: 53,31, O: 46,69).

Wie bereits oben erwähnt, kommt das Aluminiumoxyd in der Natur als Mineral vor, welches als Corund bezeichnet wird. In letzterer Gestalt bildet das Aluminiumoxyd sehr harte, hexagonale Krystalle, die nach der Farbe und nach der grösseren oder geringeren Reinheit verschieden benannt werden. So wird z. B. der durchsichtige, durch einen geringen Chromgehalt roth gefärbte Corund als Rubin, der durch Kobalt blau gefärbte als Sapphir, der gelb gefärbte als orientalischer Topas, der violett gefärbte als orientalischer Amethyst bezeichnet. Als Smirgel (*Lapis smiridis*) findet sich der Corund in feinkörnigen, krystallinischen Massen im Handel, welche meist durch Eisen und durch Kieselsäure verunreinigt sind.

Die krystallisirte Thonerde zeichnet sich durch grosse Härte aus und steht hierin nur dem Diamante nach. In Folge dessen findet sie, namentlich in Gestalt des Smirgels, welcher in Kleinasien und besonders auf der Insel Naxos ganze Felsmassen bildet, eine Anwendung als Schleif- und Polirmittel. Das specifische Gewicht der reinen krystallisirten Thonerde beträgt 4,0.

Künstlich lässt sich die krystallisirte Thonerde von der Härte und der Form des Corunds erhalten durch längeres Erhitzen eines aus gleichen Theilen Thonerde und Bleioxyd bestehenden Gemisches zur hellen Rothgluth. Durch einen kleinen Zusatz von dichromsaurem Kalium werden nach jenem Verfahren künstliche Rubine, durch einen Zusatz von Kobaltoxyd künstliche Sapphire gebildet.

Als ein weisses, amorphes, nur im Knallgasgebläse schmelzbares Pulver wird das Aluminiumoxyd durch Glühen von Aluminiumhydroxyd oder von essigsaurem Aluminium erhalten.

Sowohl das krystallisirte, als auch das stark geglühte amorphe Aluminiumoxyd ist in Säuren nahezu unlöslich, und kann dasselbe nur durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd oder mit saurem schwefelsaurem Kalium, oder durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure im zugeschmolzenen Rohre in Lösung gebracht werden.

Aluminiumhydroxyd: $Al^2(OH)^6$.

(Al: 34,95, O: 61,22, H: 3,83) oder (Al^2O^3: 65,56, H^2O: 34,44).

Syn.: *Alumina hydrata, alumina hydrica, argilla pura, argilla hydrata,* Thonerdehydrat.

Geschichtliches. Die Thonerde wurde von den älteren Chemikern häufig mit anderen Körpern, namentlich mit der Kalkerde verwechselt. Erst Marggraf wies im Jahre 1754 die Verschiedenheit der in dem Alaune befindlichen Erde von der Kalkerde nach und zeigte ferner, dass dieselbe auch in dem Thone erhalten ist.

Vorkommen. Wie bereits oben erwähnt, kommt das Aluminiumhydroxyd als Hydrargillit in der Natur vor. In dieser Gestalt bildet dasselbe kleine hexagonale Krystalle, welche sich als seltenes Mineral im Ural und in Brasilien finden.

Künstlich wird das Aluminiumhydroxyd durch Fällung einer wässerigen Aluminiumsalzlösung mit Ammoniakflüssigkeit oder mit der Lösung eines kohlensauren Alkalis erhalten.

Darstellung. Um das Aluminiumhydroxyd im Kleinen zu bereiten, versetzt man eine erwärmte wässerige Alaunlösung, welche im Verhältnisse von 1 : 10 bereitet ist, nach der Filtration mit so viel wässeriger Ammoniakflüssigkeit, bis letztere in dem Gemische schwach vorwaltet:

$$\underset{\text{Kaliumalaun}}{[Al^2K^2(SO^4)^4 + 24H^2O]} + \underset{\text{Ammoniumhydroxyd}}{6NH^4OH}$$

$$= \underset{\text{Aluminiumhydroxyd}}{Al^2(OH)^6} + \underset{\text{Schwefelsaures Ammonium}}{3(NH^4)^2SO^4} + \underset{\text{Schwefelsaures Kalium}}{K^2SO^4} + \underset{\text{Wasser}}{24H^2O}$$

Nachdem das abgeschiedene, voluminöse Aluminiumhydroxyd sich abgesetzt hat, giesst man die darüber stehende Flüssigkeit möglichst vollständig ab, rührt den Niederschlag mit heissem Wasser an und trennt nach dem abermaligen Absetzen die klare Flüssigkeit von Neuem durch Abgiessen. Diese Operation werde so lange wiederholt, bis in der abgegossenen klaren Flüssigkeit durch salzsäurehaltige Chlorbaryumlösung keine Trübung mehr hervorgerufen wird. Alsdann werde der Niederschlag auf einem Colatorium von gebleichter Leinwand gesammelt, ausgepresst und nach dem Zerkleinern zunächst bei mässiger Wärme, schliesslich bei 100^0 getrocknet.

Da das auf diese Weise bereitete Aluminiumhydroxyd leicht Spuren von Alkalisalzen zurückhält, so muss man dasselbe, nachdem es mehrmals durch Decantiren ausgewaschen ist, um es vollständig davon zu befreien, nochmals in Salzsäure lösen, die Lösung aufs Neue in der Wärme mit Ammoniak im geringen Ueberschusse fällen und den entstandenen Niederschlag abermals durch Decantiren auswaschen. Ein noch alkalihaltigeres Aluminiumhydroxyd wird erhalten, wenn die Fällung der Alaunlösung an Stelle von Ammoniak durch kohlensaures Natrium bewirkt wird (Pharm. germ.). Wollte man trotzdem Aluminiumhydroxyd durch Fällung mit kohlensaurem Natrium bereiten, so

würde eine heisse Lösung von 10 Thln. Kaliumalaun in 80 Thln. destillirten Wassers unter Umrühren in eine heisse Lösung von 9,2 Thln. reinen, krystallisirten kohlensauren Natriums in 80 Thln. Wassers zu giessen, und der entstehende Niederschlag, wie oben erörtert, auszuwaschen sein:

$[Al^2K^2(SO^4)^4 + 24H^2O]$	+	$3[Na^2CO^3 + 10H^2O]$	=	$Al^2(OH)^6$	+	$3CO^2$
Kaliumalaun (948,8)		Kohlensaures Natrium (858)		Aluminiumhydroxyd (156,8)		Kohlensäureanhydrid

+	$3Na^2SO^4$	+	K^2SO^4	+	$51H^2O$
	Schwefelsaures Natrium		Schwefelsaures Kalium		Wasser

Nach vorstehender Gleichung liefern 948,8 Thle. Kaliumalaun 156,8 Thle. Aluminiumhydroxyd, 10 Thle. Kaliumalaun werden somit 1,65 Thle. $Al^2(OH)^6$ liefern:

$$948{,}8 : 156{,}8 = 10 : x; \quad x = 1{,}65.$$

Im Grossen wird das Aluminiumhydroxyd als Nebenproduct bei der Darstellung von Soda aus Kryolith, durch Zerlegung des hieraus zunächst erzeugten Natriumaluminates: $Al^2(ONa)^6$, mittelst Kohlensäureanhydrid, gewonnen (s. S. 468). In ähnlicher Weise wird auch der Bauxit, ein stark eisenhaltiges Aluminiumhydroxyd, technisch auf letztere Verbindung verarbeitet. Zu diesem Behufe führt man dieses Mineral durch Glühen mit Soda zunächst in Natriumaluminat über, und zerlegt alsdann die wässerige Lösung der letzteren Verbindung ebenfalls durch Kohlensäureanhydrid.

Ein Aluminiumhydroxyd, welches sich in besonders hohem Maasse zum Entfärben von Flüssigkeiten eignet, wird nach Löwig in folgender Weise bereitet:

Zu einer concentrirten, erwärmten Lösung von Natriumaluminat fügt man so lange Kalkmilch hinzu, bis alles Aluminium ausgefällt ist. Man erhält auf diese Weise eine Lösung von Natriumhydroxyd, während das Aluminium als Calciumaluminat vollständig abgeschieden wird:

$Al^2(ONa)^6$	+	$3Ca(OH)^2$	=	$6NaOH$	+	$Al^2O^6Ca^3$
Natriumaluminat		Calciumhydroxyd		Natriumhydroxyd		Calciumaluminat

Nach dem Abfiltriren und Auswaschen wird das Calciumaluminat in zwei gleiche Theile getheilt, von denen der eine in Salzsäure gelöst und zu der so erzielten Lösung dann der andere, nachdem er mit Wasser zu einem dünnen Breie angerührt worden war, allmälig zugesetzt wird, bis eine abfiltrirte Probe nur noch kleine Mengen von Thonerde in Lösung enthält. Auf diese Weise scheidet sich, unter Bildung von Chlorcalcium, Aluminiumhydroxyd aus, welches auf Tüchern gesammelt und nach dem vollständigen Auswaschen getrocknet wird:

a.	$Al^2O^6Ca^3$	+	$12HCl$	=	Al^2Cl^6	+	$3CaCl^2$	+	$6H^2O$
	Calciumaluminat		Chlorwasserstoff		Aluminiumchlorid		Chlorcalcium		Wasser

b.	$Al^2O^6Ca^3$	+	Al^2Cl^6	+	$6H^2O$	=	$2Al^2(OH)^6$	+	$3CaCl^2$
	Calciumaluminat		Aluminiumchlorid		Wasser		Aluminiumhydroxyd		Chlorcalcium

Eigenschaften. Das in der Kälte gefällte Aluminiumhydroxyd besitzt eine durchsichtige, gallertartige Beschaffenheit, während das in

der Siedehitze gefällte einen weissen, undurchsichtigen Niederschlag bildet. Trocknet man den auf die eine oder auf die andere Weise erhaltenen Niederschlag bei gewöhnlicher Lufttemperatur, so resultirt eine harte, hornähnliche, amorphe Masse, welche sich zu einem weissen, geschmacklosen, an der Zunge stark anhaftenden Pulver zerreiben lässt. Das durch Ammoniak gefällte Aluminiumhydroxyd besitzt im lufttrocknen Zustande die Zusammensetzung $Al^2(OH)^6 + 2H^2O$.

Nach dem Trocknen über Schwefelsäure oder dem Trocknen bei 100° hat das Aluminiumhydroxyd die Zusammensetzung $Al^2(OH)^6$. In dem Maasse, wie die Temperatur des Trocknens über 130° steigt, verliert das Aluminiumhydroxyd Wasser, bis bei 300° eine Verbindung zurückbleibt, welche der Formel: $Al^2O^2(OH)^2 = Al^2O^3 + H^2O$, entspricht. Beim Glühen zerfällt das Aluminiumhydroxyd in Wasser und Aluminiumoxyd:

$$Al^2(OH)^6 = Al^2O^3 + 3H^2O.$$

Aus der Lösung in Kalilauge scheidet sich das Aluminiumhydroxyd in kleinen Krystallen von der Form des Hydrargillits: $Al^2(OH)^6$, aus, wenn dieselbe langsam aus der Luft Kohlensäureanhydrid anzieht.

Das Aluminiumhydroxyd ist in Wasser ganz unlöslich und ohne jede Einwirkung auf Lackmuspapier. Von Säuren, welche mit dem Aluminium lösliche Salze liefern, wird das frisch gefällte Aluminiumhydroxyd leicht gelöst, dasselbe geschieht etwas langsamer, jedoch ebenfalls vollständig mit der bei 100° getrockneten Verbindung. Kali- und Natronlauge lösen das Aluminiumhydroxyd unter Bildung von Kalium- oder Natriumaluminat. Ammoniakflüssigkeit wirkt nur auf das frisch gefällte Aluminiumhydroxyd in geringem Maasse lösend ein.

Wird das Aluminiumhydroxyd im frisch gefällten Zustande längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur unter Wasser aufbewahrt, so verliert dasselbe allmälig seine Löslichkeit in Säuren und Alkalien. Eine gleiche Veränderung erleidet das Aluminiumhydroxyd bei tagelangem Verweilen in siedendem Wasser oder beim Trocknen desselben über 130°. War die Temperatur des Trocknens nicht viel über 130° hinaus gestiegen, so nimmt das auf diese Weise zum Theil entwässerte Hydroxyd beim Befeuchten unter Erwärmung wieder Wasser auf, und wird dadurch wieder in Säuren löslich.

Die natürlich vorkommenden Aluminiumhydroxyde, wie z. B. der Hydrargillit: $Al^2(OH)^6 = Al^2O^3 + 3H^2O$, der meist stark eisenhaltige Bauxit: $Al^2O(OH)^4 = Al^2O^3 + 2H^2O$, und der Diaspor: $Al^2O^2(OH)^2 = Al^2O^3 + H^2O$, werden nur nach dem schwachen Glühen von Säuren angegriffen.

Das Aluminiumhydroxyd besitzt im hohen Maasse die Fähigkeit, organische Stoffe, besonders Farbstoffe, aus ihren Lösungen in Gestalt von unlöslichen Verbindungen, Farbenlacken, niederzuschlagen. Fügt man daher Aluminiumhydroxyd zu einer gefärbten Flüssigkeit, so wird

dieselbe, wenn ersteres in genügender Menge zugesetzt ist, vollständig entfärbt, indem das Aluminiumhydroxyd mit dem Farbstoffe eine in Wasser unlösliche Verbindung eingeht. Auf dieser Eigenschaft beruht die Anwendung des Aluminiumhydroxyds als Beizmittel, sowie zur Herstellung von Farbenlacken (Florentiner Lack, Kugellack, Karmin etc.).

Prüfung. Das Aluminiumhydroxyd bilde ein lockeres, weisses, geschmackloses Pulver, welches gegen feuchtes Lackmuspapier sich vollkommen indifferent verhält.

Lösliche Bestandtheile. Eine Probe des zu prüfenden Präparates werde mit Wasser gekocht und das Ungelöste abfiltrirt. Das Filtrat zeige weder saure, noch alkalische Reaction und hinterlasse beim Verdunsten keinen Rückstand.

Der nach dem Auskochen mit Wasser verbliebene Rückstand löse sich leicht und vollständig in Salzsäure auf: Kieselsäure und andere unlösliche Verbindungen.

Die salzsaure Lösung des Aluminiumhydroxyds erleide durch einen Zusatz von Chlorbaryumlösung keine oder doch nur eine sehr geringe Trübung: schwefelsaures Salz —; verdünnte Schwefelsäure veranlasse in derselben selbst nach längerem Stehen keine Trübung: Baryumsalz.

Kali, Natron. Die salzsaure Lösung des Aluminiumhydroxyds werde erwärmt, mit kohlensaurer Ammoniumlösung im geringen Ueberschusse versetzt, der entstandene Niederschlag abfiltrirt und das Filtrat zur Trockne verdunstet. Die auf diese Weise nach dem Verdunsten erhaltene Salzmasse hinterlasse nach dem Glühen in einem Tiegel keinen oder doch nur einen sehr geringen Rückstand. Das nach der Pharm. germ. durch Fällung mit kohlensaurem Natrium bereitete Präparat wird hierbei stets einen grösseren oder kleineren Rückstand liefern (s. oben).

In Natronlauge sei das zu prüfende Aluminiumhydroxyd leicht und vollständig löslich: Magnesiumverbindungen und Aluminiumhydroxyd, welches durch zu starkes Trocknen etc. die Löslichkeit verloren hat. Diese alkalische Lösung werde auf Zusatz von Schwefelammonium nicht gefällt: Zink, Eisen. Eine schwach grünliche Färbung, welche auf die Anwesenheit einer sehr kleinen Menge Eisens hinweist, dürfte hierbei in den meisten Fällen eintreten.

Lösliches Aluminiumhydroxyd. Aehnlich wie von dem Eisenhydroxyd ist auch von dem Aluminiumhydroxyd eine in Wasser lösliche, colloidale Modification bekannt. Dieselbe wird erhalten durch längeres Erhitzen einer sehr verdünnten Lösung von basisch essigsaurem Aluminium auf 100^0 oder durch Dialyse einer Lösung von Aluminiumhydroxyd in Aluminiumchlorid (vgl. *Ferrum oxydatum solubile dialysatum*).

Das nach der letzteren Methode dargestellte lösliche Aluminiumhydroxyd vereinigt sich mit Farbstoffen zu Farbenlacken, wogegen dem nach der ersteren Methode bereiteten diese Eigenschaft abgeht. Ein Zusatz kleiner Mengen von Salzen, Säuren oder Basen scheidet aus den Lösungen beider Präparate unlösliches Aluminiumhydroxyd ab.

Das Aluminiumhydroxyd besitzt den Charakter einer schwachen Base, indem es sich mit Säuren zu Salzen: Aluminium- oder Thonerdesalzen, verbindet. Gleichzeitig tritt dasselbe aber auch als eine

schwache Säure auf, indem es mit starken Basen salzartige Verbindungen: Aluminate, liefert. Auf der Bildung letzterer Verbindungen beruht die Löslichkeit des Aluminiumhydroxyds in Kalilauge: Kaliumaluminat: $Al^2O^4K^2 + 3H^2O$, und in Natronlauge: Natriumaluminat: $Al^2O^4Na^2$ und $Al^2(ONa)^6$.

Die Aluminate der alkalischen Erdmetalle sind in Wasser unlöslich und können daher aus einer Lösung des Kaliumaluminats durch Fällung mit den entsprechenden Erdmetallsalzen gewonnen werden.

Das Magnesiumaluminat: Al^2O^4Mg, findet sich in der Natur als Spinell in Krystallen des regulären Systems, in denen jedoch häufig ein Theil des Aluminiums und Magnesiums durch Eisen ersetzt ist: $(AlFe)^2O^4(MgFe)$.

In regulären Krystallen kommt ferner das Zinkaluminat: Al^2O^4Zn, als Zinkspinell oder Gahnit, in rhombischen Krystallen das Berylliumaluminat: Al^2O^4Be, als Chrysoberyll natürlich vor.

Salze des Aluminiums mit sauerstoffhaltigen Säuren.

Von dem Aluminium sind keine Salze bekannt, in denen dasselbe, entsprechend dem Eisen in den Eisenoxydulsalzen, als ein zweiwerthiges Element figurirt. Die Salze des Aluminiums entsprechen den Oxydsalzen des Eisens, Mangans und Chroms, in welchen diese Metalle dreiwerthig auftreten, indem der Wasserstoff der betreffenden Säuren durch ein sechswerthiges Doppelatom: $\begin{matrix} M \equiv \\ | \\ M \equiv \end{matrix}$ (M = Fe, Cr, Mn, Al), ersetzt ist (s. S. 575 und 581).

Schwefelsaures Aluminium: $Al^2(SO^4)^3 + 18H^2O$.

(Al: 8,22, S: 14,39, O: 28,80, H^2O: 48,59) oder
(Al^2O^3: 15,42, SO^3: 35,99, H^2O: 48,59).

Syn.: *Aluminium sulfuricum, alumina sulfurica*, schwefelsaure Thonerde, Aluminiumsulfat, Thonerdesulfat, concentrirter Alaun.

Vorkommen. Das schwefelsaure Aluminium kommt in der Natur als Haarsalz oder Keramohalit in körnig-krystallinischen oder faserigen Massen in Braunkohlenlagern und in der Nähe von Vulkanen vor.

Darstellung. Das schwefelsaure Aluminium wird erhalten durch Auflösen von Aluminiumhydroxyd in verdünnter Schwefelsäure und Eindampfen der so erzielten Lösung zur Krystallisation. Bei der Darstellung im Grossen findet hierzu das aus Kryolith oder aus Bauxit gewonnene Aluminiumhydroxyd Verwendung.

Beträchtliche Mengen von Aluminiumsulfat werden für technische Zwecke aus Porcellanthon bereitet. Man bedient sich zu diesem Behufe

eines möglichst eisen- und kalkfreien Thones, welchen man zunächst in Flammenöfen schwach glüht, um das Aluminiumsilicat aufzuschliessen und das etwa vorhandene Eisen zu oxydiren. Der calcinirte Thon wird hierauf fein gemahlen, alsdann mit Schwefelsäure vom specif. Gewichte 1,5 innig gemischt (mit etwa $^2/_5$ seines Gewichtes) und das Gemenge bei gewöhnlicher Temperatur 24 Stunden lang sich selbst überlassen, wodurch die Hauptmasse des Aluminiumsilicates, unter Abscheidung von Kieselsäure, in schwefelsaures Aluminium verwandelt wird. Nachdem das Gemisch schliesslich noch einige Stunden zur Beendigung des Zerlegungsprocesses gelinde erwärmt worden ist, laugt man die Masse aus, trennt die Lösung von der ausgeschiedenen Kieselsäure und dem unaufgeschlossenen Thone durch Absetzenlassen, neutralisirt die noch vorhandene freie Schwefelsäure durch Aluminiumhydroxyd und dampft die klare Lauge dann soweit ein, bis eine herausgenommene Probe nach dem Erkalten erstarrt. Die heisse flüssige Masse wird schliesslich in Bleiformen zu Tafeln ausgegossen.

Eigenschaften. Das krystallisirte schwefelsaure Aluminium bildet dünne, weisse, perlmutterglänzende Blättchen, welche in Wasser sehr leicht löslich sind. Die wässerige Lösung besitzt saure Reaction und einen herben, zusammenziehenden Geschmack. Beim Erhitzen schmilzt das Aluminiumsulfat zunächst in seinem Krystallwasser, schliesslich bleibt wasserfreies Salz als eine poröse Masse zurück, die sich in Wasser nur langsam wieder löst. Bei Rothgluth zersetzt sich das schwefelsaure Aluminium, indem Schwefelsäureanhydrid entweicht und Aluminiumoxyd zurückbleibt.

Digerirt man eine wässerige Lösung des schwefelsauren Aluminiums mit Aluminiumhydroxyd, so entstehen basische Salze, welche in Wasser unlöslich sind. Aehnliche Verbindungen werden auch gebildet, wenn man die wässerige Lösung des Aluminiumsulfats mit einer zur vollständigen Fällung ungenügenden Menge Ammoniakflüssigkeit versetzt. Aus basisch schwefelsaurem Aluminium bestehen auch einige in der Natur vorkommende Mineralien, z. B. Aluminit: $(AlO)^2 SO^4 + 9H^2O = Al^2O^3.SO^3 + 9H^2O$, Felsöbanyit: $2Al^2O^3.SO^3 + 10H^2O$ etc.

Das reine schwefelsaure Aluminium hat in der analytischen Chemie, in Gestalt einer concentrirten wässerigen Lösung, als Reagenz auf Kaliumsalze Verwendung gefunden. Die Kaliumsalze werden hierdurch als ein krystallinischer Niederschlag von Kaliumalaun: $Al^2K^2(SO^4)^4 + 24H^2O$, der in einem Ueberschusse des Fällungsmittels unlöslich ist, abgeschieden. Eine bei Weitem ausgedehntere Verwendung findet das rohe Aluminiumsulfat unter dem Namen „concentrirter Alaun" als Beize in der Färberei, sowie zum Leimen des Papiers.

Prüfung. Das reine Präparat bilde weisse, glänzende Blättchen, welche in 2 Thln. kalten Wassers klar löslich sind. Die so erzielte wässerige Lösung werde auf Kalium-, Natrium- und Magnesiumverbindungen in der unter Aluminiumhydroxyd angegebenen Weise geprüft. Ferrocyankalium veranlasse in der wässe-

rigen, im Verhältnisse von 1 : 10 bereiteten Lösung keine Blaufärbung: Eisen, ebensowenig verursache salpetersaure Silberlösung, nach dem Ansäuern mit Salpetersäure, eine Trübung: Chlorverbindungen. Bei der Prüfung des technischen Aluminiumsulfats, welches durchschnittlich 50 Proc. wasserfreies Salz enthält, ist für gewisse Zwecke ein besonderer Werth auf die Abwesenheit des Eisens (über die Prüfung darauf s. oben) und der freien Schwefelsäure zu legen.

Um den Nachweis der freien Säure zu führen, prüft man die wässerige Lösung des schwefelsauren Aluminiums mit einem Streifen ungeleimten Papiers, welcher mit Ultramarin blass blau gefärbt ist. Bei Anwesenheit von freier Säure tritt Entfärbung des Ultramarins ein.

Nach C. Gieseke lässt sich der Nachweis der freien Schwefelsäure im Aluminiumsulfat auch in folgender Weise führen: Zu einer verdünnten Lösung des zu prüfenden Sulfats (1 : 10) setze man einige Tropfen Blauholztinctur, welche durch Abkochen von 1 Thl. Blauholz (*Lignum campechianum*) mit 1 Thl. Wasser und Hinzufügen von $\frac{1}{10}$ Volum Alkohol bereitet ist. Ist das angewendete Salz neutral, so tritt eine tief violettrothe Färbung ein, enthält dasselbe dagegen freie Säure, so färbt sich das Gemisch nur schwach bräunlich gelb. Um die Farbennüance sicherer zu erkennen, kann man dieselbe mit der Farbe einer wässerigen Lösung von 10 g säurefreien Alauns in 100 ccm Flüssigkeit, welche mit 0,5 ccm Blauholztinctur versetzt ist, vergleichen.

Auf diese Weise sind 0,2 Proc. freie Säure noch mit Sicherheit zu erkennen.

Das schwefelsaure Aluminium verbindet sich mit den schwefelsauren Salzen der Alkalimetalle und des Thalliums zu schönen, im regulären Systeme krystallisirenden Doppelsalzen, welche man als Alaune zu bezeichnen pflegt. Die am längsten bekannte und gleichzeitig auch die wichtigste Art dieser Verbindungen ist das schwefelsaure Aluminium-Kalium oder der Kaliumalaun: $Al^2K^2(SO^4)^4 + 24 H^2O$, welchen man betrachten kann als eine Vereinigung gleicher Molecüle schwefelsauren Aluminiums und schwefelsauren Kaliums: $Al^2(SO^4)^3 + K^2SO^4 + 24 H^2O$.

Schwefelsaures Aluminium-Kalium: $Al^2K^2(SO^4)^4 + 24 H^2O$.

(Al: 5,77, K: 8,22, S: 13,49, O: 26,99, H^2O: 45,53)
oder (Al^2O^3: 10,83, K^2O: 9,91, SO^3: 33,73, H^2O: 45,53).

Syn.: *Alumen, alumen crudum*, Alaun, Kaliumalaun, Kalialaun, Aluminium-Kaliumsulfat.

Geschichtliches. Der Alaun fand schon im Alterthume in dem Zustande grösserer oder geringerer Reinheit in der Färberei und in der Gerberei Verwendung. Das Material, welches zu derartigen Zwecken als Alumen oder als *στυπτηρία* zur Anwendung gelangte, bestand aus Alaunstein und dessen Verwitterungsproducten, die in Kleinasien, auf den Liparischen Inseln etc. gesammelt wurden. Eine eingehendere Kenntniss des Alauns besass erst Geber im 8. Jahrhundert, welcher lehrte das rohe Material durch Umkrystallisation zu reinigen und den dabei gewonnenen krystallisirten Alaun durch Erhitzen zu entwässern, zu brennen. Geber und nach ihm die meisten der älteren Chemiker

bezeichneten den Alaun nach seiner Herkunft als *Alumen de rocca*, woraus allmälig der französische Ausdruck „*Alun de roche*“ entstanden ist. Ueber die chemische Natur des Alauns befand man sich bis in die Mitte des 18. Jahrhunderts im Unklaren, indem erst im Jahre 1754 von Marggraf der Nachweis geführt wurde, dass die im Alaun enthaltene Erde verschieden von der Kalkerde, identisch jedoch mit der des Thons sei. Gleichzeitig machte Marggraf die Beobachtung, dass die Auflösung von Thonerde allein keinen Alaun liefere, sondern dass zu dessen Bildung noch ein Zusatz von Pottasche erforderlich sei, eine Ansicht, welche später (1797) durch Chaptal und Vauquelin eingehender bewiesen wurde.

Vorkommen. Der Alaun kommt nur in geringer Menge fertig gebildet in der Natur vor als das Product der Einwirkung von Schwefligsäureanhydrid (meist durch vulkanische Thätigkeit gebildet), und Schwefelsäure auf Gesteine, welche Aluminium und Kalium enthalten. So findet sich der Alaun hauptsächlich in vulkanischen Gegenden als Auswitterung mancher Lavasorten, ferner auf Brandfeldern des Braun- und Steinkohlengebirges, sowie als Auswitterung auf Alaunschiefer.

In grösserer Menge als der Alaun selbst findet sich in vulkanischen Gegenden ein basischer Alaun in Gestalt von Alaunstein oder Alunit: $Al^2K^2(SO^4)^4 + 2\,Al^2(OH)^6$.

Darstellung. Die Gewinnungsweise des Alauns ist je nach dem Materiale, welches dazu Verwendung findet, eine sehr verschiedene.

a. Aus natürlich vorkommendem Alaun. Die Menge von Alaun, welche durch einfaches Auslaugen des natürlich vorkommenden Materials in Neapel (besonders in Puzzuoli und in der Solfatara) und in Sicilien gewonnen wird, ist nur eine verhältnissmässig geringe. Derartiger Alaun wird als „neapolitanischer Alaun“ in den Handel gebracht.

b. Aus Alaunstein und Alaunfels. Der Alaunstein oder Alunit, welcher gemengt mit Quarz den Hauptbestandtheil des Alaunfels bildet, verdankt seine Entstehung der Einwirkung von Schwefligsäureanhydrid und Wasserdampf auf Trachyt oder Lava. Die Hauptvorkommnisse des Alaunfels sind: Tolfa bei Civita-Vecchia, Montioni in Toscana, Tokay in Ungarn, Milo, Nipoligo im griechischen Archipel und der Mont d'Or in der Auvergne.

Um aus dem Alaunsteine Alaun darzustellen, erhitzt man denselben einige Stunden lang auf etwa 500°, um ihn auf diese Weise in normalen Alaun, Aluminiumoxyd und Wasser zu zerlegen:

$$\underset{\text{Alaunstein}}{[Al^2K^2(SO^4)^4 + 2\,Al^2(OH)^6]} = \underset{\text{Alaun}}{Al^2K^2(SO^4)^4} + \underset{\text{Aluminiumoxyd}}{2\,Al^2O^3} + \underset{\text{Wasser}}{6\,H^2O}$$

Eine zu starke Erhitzung ist wegen der leichten Zersetzbarkeit des Alauns zu vermeiden. Den gerösteten Alaunstein befeuchtet man mit Wasser und lässt ihn alsdann an der Luft so lange liegen, bis er zu einem feinen Pulver zerfallen ist. Letzteres wird hierauf mit Wasser extrahirt, die erzielte Lösung durch Absetzenlassen geklärt und schliesslich zur Krystallisation eingedampft.

Der auf diese Weise gewonnene Alaun kommt unter der Bezeichnung „römischer“ oder „cubischer Alaun“ in den Handel. Letztere Bezeichnung rührt von der würfelförmigen Gestalt her, welche die Krystalle des römi-

schen Alauns häufig besitzen. Meist besitzt diese Handelssorte des Alauns eine schwach röthliche, von fein vertheiltem Eisenoxyd herrührende Färbung.

c. Aus Alaunerde und Alaunschiefer. Die bei Weitem grösste Menge des im Handel befindlichen Alauns wird aus sogenanntem Alaunerz, d. h. aus Alaunerde und Alaunschiefer bereitet.

Als Alaunerde bezeichnet man eine erdige, zerreibliche, thonige Braunkohle oder einen kohlehaltigen Thon, welcher Schwefelkies und zuweilen auch Schwefel in feiner Vertheilung enthält. Der Alaunschiefer enthält annähernd die gleichen Bestandtheile wie die Alaunerde, nur bildet derselbe ein mehr oder minder festes, schieferartiges Gestein. Beide Materialien enthalten kein Aluminiumsulfat fertig gebildet, sondern wird dasselbe erst bei der Verarbeitung gebildet. Zu diesem Behufe lässt man die Alaunerde zunächst längere Zeit in lockeren Haufen an der Luft liegen. Hierbei findet allmälig eine Oxydation des vorhandenen, fein vertheilten Schwefelkieses zu schwefelsaurem Eisenoxydul und freier Schwefelsäure statt:

$$FeS^2 + 7O + H^2O = FeSO^4 + H^2SO^4$$

Schwefelkies — Sauerstoff — Wasser — Schwefels. Eisenoxydul — Schwefelsäure

Die Menge der gebildeten freien Schwefelsäure wird bei längerem Liegen der Masse noch vermehrt, indem ein Theil des schwefelsauren Eisenoxyduls eine weitere Oxydation, unter Bildung von basisch schwefelsaurem Eisenoxyd und freier Schwefelsäure, erleidet:

$$4FeSO^4 + 2O + 4H^2O = [Fe^2(SO^4)^3 + Fe^2(OH)^6] + H^2SO^4$$

Schwefels. Eisenoxydul — Sauerstoff — Wasser — Basisch schwefelsaures Eisenoxyd — Schwefelsäure

Die auf die eine oder auf die andere Weise erzeugte freie Schwefelsäure wirkt zersetzend ein auf das gleichzeitig vorhandene kieselsaure Aluminium, den Thon, unter Abscheidung von Kieselsäure und Bildung von schwefelsaurem Aluminium.

Der zur Alaundarstellung verwendete Alaunschiefer wird gewöhnlich erst geröstet, d. h. bei Luftzutritt erhitzt, und alsdann noch längere Zeit, mit Wasser befeuchtet, an der Luft liegen gelassen. In diesem Falle bildet sich durch die Einwirkung der Wärme aus dem Schwefelkiese, welcher in feiner Vertheilung in dem Alaunschiefer enthalten, zunächst Schwefligsäureanhydrid, Einfach-Schwefeleisen und schwefelsaures Eisenoxydul:

$$2FeS^2 + 8O = FeS + FeSO^4 + 2SO^2$$

Schwefelkies — Sauerstoff — Einfach-Schwefeleisen — Schwefelsaures Eisenoxydul — Schwefligsäureanhydrid

Das Schwefligsäureanhydrid wirkt alsdann im Vereine mit Sauerstoff auf das kieselsaure Aluminium, den Thon, unter Bildung von Aluminiumsulfat ein, während das gleichzeitig erzeugte schwefelsaure Eisenoxydul, wie oben erörtert, theilweise eine Umwandlung in basisch schwefelsaures Eisenoxyd und freie Schwefelsäure erleidet, welche ebenfalls weitere Mengen von Aluminiumsulfat bildet.

Je nach der Beschaffenheit des zur Alaundarstellung verwendeten Materials und je nach den in der Natur gegebenen Bedingungen findet bald das eine, bald das andere im Vorstehenden erörterte Verfahren, bald auch beide nach einander zur Bildung von Aluminiumsulfat Anwendung. Das Product der Verwitterung sowohl, als auch das der Röstung enthält schliesslich ein Gemisch aus löslichem schwefelsaurem Aluminium, schwefelsaurem Eisenoxydul und unlöslichem basisch schwefelsaurem Eisenoxyd. Wird die Masse alsdann mit Wasser ausgelaugt, so gehen erstere beiden Verbindungen in Lösung, wogegen die

letztere nahezu vollständig ungelöst bleibt. Aus der geklärten Lauge wird hierauf das schwefelsaure Eisenoxydul durch Eindampfen und Auskrystallisirenlassen möglichst entfernt und schliesslich der concentrirten Aluminiumsulfatlösung eine entsprechende Menge schwefelsaures Kalium zugefügt. Lässt man die Lauge unter zeitweiligem Umrühren erkalten, so scheidet sich der Alaun in sehr kleinen Krystallen, als sogenanntes Alaunmehl, ab, welches nach dem Sammeln, Abtropfen und Auswaschen mit wenig kaltem Wasser, leicht durch Umkrystallisation aus heissem Wasser gereinigt werden kann.

d. Aus Aluminiumsulfat. Behufs Ueberführung von Aluminiumsulfat in Alaun versetzt man die concentrirte heisse Lösung dieses Salzes mit einer entsprechenden Menge von schwefelsaurem Kalium und lässt die Lauge unter Umrühren erkalten. Das auf diese Weise ausgeschiedene krystallinische Alaunmehl findet entweder nach dem Ausschleudern und Trocknen directe Verwendung, oder man krystallisirt dasselbe aus heissem Wasser um.

Das zu dieser Bereitungsweise erforderliche Aluminiumsulfat pflegt gewöhnlich aus Thon oder aus Kryolith, wie S. 672 erörtert, dargestellt zu werden.

Eigenschaften. Das schwefelsaure Aluminium-Kalium, der Kaliumalaun, krystallisirt in grossen, regulären Octaëdern, an denen jedoch bisweilen auch Würfelflächen ausgebildet sind. Die würfelförmige Krystallform des Alauns tritt besonders auf, wenn sich die Krystalle aus alkalischer Lösung bei niedriger Temperatur abscheiden, so z. B. bei der Gewinnung des römischen Alauns, oder wenn man eine bei 40^0 gesättigte Auflösung von gewöhnlichem Alaun mit soviel Kalilauge versetzt, dass noch kein bleibender Niederschlag gebildet wird, und dieselbe dann krystallisiren lässt. Ueber 40^0 scheidet sich auch aus derartiger, mit Kaliumhydroxyd versetzter Alaunlösung nur octaëdrischer Alaun aus. Die Zusammensetzung beider Alaunformen ist die gleiche. Das specif. Gewicht der Alaunkrystalle beträgt 1,724. Bei gewöhnlicher Temperatur löst sich der Kaliumalaun in etwa 7 Thln., bei 100^0 in ungefähr $^1/_3$ Thle. Wassers zu einer Flüssigkeit von saurer Reaction und von herbem, zusammenziehendem Geschmacke.

Nach Poggiale lösen 100 Thle. Wasser:

bei:	0^0	10^0	20^0	30^0	40^0	50^0	60^0	70^0	80^0	90^0	100^0
	3,90	9,52	15,13	22,01	30,92	44,11	66,65	90,67	134,47	209,31	357,48 Thle.

$[Al^2K^2(SO^4)^4 + 24 H^2O]$.

In Alkohol ist der Kaliumalaun unlöslich, ebenso auch in einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Aluminium.

Die wässerige Lösung des Kaliumalauns erleidet bei 100^0 eine theilweise Zersetzung, indem bei längerem Erhitzen basischer Alaun in Flocken ausgeschieden wird. Auch der krystallisirte Kaliumalaun neigt schon bei mässiger Erwärmung zu einer theilweisen Zerlegung. Wird derselbe z. B. im zugeschmolzenen Rohre 7 Stunden lang auf 78^0 erhitzt, so erleidet das Salz, trotzdem es nicht schmilzt, bereits eine theilweise Zersetzung, welche sich durch eine starke Trübung bemerkbar macht, wenn die Salzmasse hierauf in siedendem Wasser geschmolzen

wird. Erhitzt man den lufttrocknen Kaliumalaun im zugeschmolzenen Rohre längere Zeit auf 100°, so tritt auch hier in der geschmolzenen Masse allmälig eine Zersetzung ein, indem die anfänglich klare Schmelze sich durch ausgeschiedenen wasserfreien Alaun trübt, während der flüssig gebliebene Theil, unter der Einwirkung des abgespaltenen Krystallwassers, alsdann basischen Alaun abscheidet.

Bei der Aufbewahrung an der Luft zeigt der Kaliumalaun nur eine sehr geringe Veränderung, indem erst nach einiger Zeit die Oberfläche der Krystalle matt und weiss wird. Wird derselbe auf 61° erhitzt, oder bewahrt man ihn lange Zeit über Schwefelsäure auf, so verliert das Salz allmälig 18 Mol. Krystallwasser (34,2 Proc.), welche beim Liegen an der Luft langsam wieder aufgenommen werden. Bei 92° schmilzt der Kaliumalaun in seinem Krystallwasser zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit, welche bei ruhigem Stehen bisweilen erst nach einiger Zeit wieder erstarrt. Wird das Erhitzen bei 100° längere Zeit in einem trocknen Luftstrome fortgesetzt, so giebt der Alaun seinen gesammten Gehalt an Krystallwasser ab. Diese Wasserabgabe vollzieht sich schneller unter Aufblähen bei höherer Temperatur und bleibt dann eine lockere, poröse Masse, der gebrannte Alaun, zurück.

In der Glühhitze erleidet der Alaun eine Zersetzung, indem Schwefelsäure, Schwefligsäureanhydrid und Sauerstoff entweichen, während ein Gemisch aus Aluminiumoxyd und schwefelsaurem Kalium zurückbleibt.

Erwärmt man eine im grossen Ueberschusse befindliche Alaunlösung mit etwas Zink in einer Platinschale, so wird neben schwefelsaurem Zink ein krystallinischer Niederschlag eines basischen Alauns von der Zusammensetzung $[Al^2K^2(SO^4)^4 + 2\,Al^2(OH)^6 + 3\,H^2O]$ gebildet. Ein derartiger, von dem Alaunstein nur durch den Krystallwassergehalt sich unterscheidender basischer Alaun findet sich als Loewigit in Schlesien, Ungarn und in Tolfa. Basische Alaune von vielleicht ähnlicher Zusammensetzung entstehen, wenn man Alaunlösung lange Zeit kocht oder wenn man Alaunlösung mit Aluminiumhydroxyd erwärmt oder mit einer zur vollständigen Fällung ungenügenden Menge von Kalilauge versetzt.

Durch Glühen des entwässerten Alauns mit $^1/_3$ Kienruss wird ein Gemenge aus Aluminiumoxyd und Schwefelkalium gebildet, welches sich an der Luft entzündet: Homberg's Pyrophor.

Anwendung. Ausser zu arzneilichen Zwecken findet der Alaun eine ausgedehnte Verwendung in der Technik, besonders zur Herstellung von Farben und Farbenlacken, sowie als Beize in der Färberei. Wie bereits oben (S. 670) erörtert, besitzt das Aluminiumhydroxyd die Fähigkeit, gelöste Farbstoffe in Gestalt von sogenannten Farbenlacken, Verbindungen von Aluminiumhydroxyd und Farbstoff, niederzuschlagen. Eine ähnliche Eigenschaft besitzen auch die Aluminiumsalze, aus denen die Wollen- und Baumwollenfasern Thonerde aufnehmen, wenn sie mit der Lösung derselben imprägnirt werden. So verhält sich z. B. Alaunlösung und noch mehr die Lösung von basischem Alaun und von Alumi-

niumsalzen schwacher Säuren (essigsaurem Aluminium). Taucht man daher die zu färbenden Stoffe in die Lösung eines derartigen Thonerdesalzes ein, so nimmt die Faser basisches Thonerdesalz in sich auf und besitzt dann in diesem präparirten, gebeizten Zustande die Fähigkeit, Farbstoffe in Gestalt von unlöslichen Farbenlacken auf sich und in sich niederzuschlagen. Die auf diese Weise bewirkte Färbung wird als eine waschächte bezeichnet, da das Wasser ohne Einfluss auf dieselbe ist. Als Beizmittel findet in der Färberei besonders die Lösung von sogenanntem neutralem, richtiger basischem Alaun Verwendung, da dieselbe leichter als die des gewöhnlichen Alauns Thonerde an die zu beizenden Stoffe abgiebt. Zu diesem Behufe versetzt man die Alaunlösung mit soviel Kali- oder Natronlauge, bis der dadurch entstehende Niederschlag eben noch verschwindet. Die auf diese Weise erzielte Lösung reagirt neutral, obschon sie basischen Alaun enthält.

Auch in der Weissgerberei, zur Bereitung des weissgahren Leders, sowie in der Papierfabrikation, zum Leimen des Papiers, hat der Alaun Verwendung gefunden.

Prüfung. Der Kaliumalaun bilde vollkommen farblose, mehr oder minder durchsichtige Krystalle, welche sich in etwa 7 Thln. Wassers von gewöhnlicher Temperatur zu einer Flüssigkeit von saurer Reaction klar auflösen. Die derartig bereitete wässerige Alaunlösung erleide durch Schwefelwasserstoff keine Veränderung: Metalle. Ferrocyankaliumlösung bewirke in der zuvor mit etwas Wasser verdünnten Lösung keine, oder doch nur erst nach einiger Zeit eine sehr blasse bläuliche Färbung; ebenso verursache der Zusatz von Rhodankaliumlösung nicht sofort eine blasse Rosafärbung: Eisen.

Fügt man zu der wässerigen Lösung des zu prüfenden Alauns Natronlauge, so löse sich der zunächst entstehende Niederschlag in einem Ueberschusse des Fällungsmittels vollkommen wieder auf: Magnesiumverbindungen. Beim Erwärmen einer derartig bereiteten alkalischen Lösung mache sich kein Ammoniakgeruch bemerkbar: Ammoniumalaun —, auch veranlasse ein Zusatz von Schwefelammonium nur eine sehr schwache grünliche, von einer Spur Eisen herrührende Färbung, dagegen keine Trübung oder Fällung: Zink.

Nachweis von Alaun im Weine, im Mehle und im Brode.

a) Im Weine. Einestheils um die Farbe des Rothweines lebhafter zu machen, anderentheils um die Haltbarkeit desselben zu erhöhen, soll demselben zuweilen etwas Alaun zugesetzt werden. Um den Nachweis der Thonerde in derartigen Weinen zu führen, dampft man 200 bis 250 ccm davon in einer gut glasirten Porcellanschale zur Trockne ein, kocht den Verdampfungsrückstand mit etwas concentrirter Salpetersäure (1,4 specif. Gewicht), um die organische Substanz zu zerstören, verdampft abermals nahezu bis zur Trockne und nimmt den Rückstand alsdann mit soviel thonerdefreier Kali- oder Natronlauge auf, dass die Mischung stark alkalische Reaction besitzt. Nach der Filtration der mit etwas Wasser verdünnten alkalischen Flüssigkeit befindet sich die etwa vorhanden gewesene Thonerde gelöst in dem alkalischen Filtrate und kann in demselben leicht nachgewiesen werden. Zu diesem Behufe macht man

die Flüssigkeit mit Salzsäure sauer, fügt alsdann Ammoniakflüssigkeit in sehr geringem Ueberschusse zu und stellt die Mischung einige Zeit bei Seite. Die Anwesenheit von Thonerde macht sich dann durch die Abscheidung voluminöser, mehr oder minder gallertartiger Flocken von Aluminiumhydroxyd bemerkbar.

b) Im Mehle oder im Brode. Ein Zusatz von etwas Alaun zum Brodteige soll ein lockeres Gebäck erzeugen, namentlich wenn das verwendete Mehl mehr oder minder verdorben war. Um einen derartigen Zusatz nachzuweisen, verfährt man in folgender Weise:

1) 50 bis 100 g des zu prüfenden Mehles oder Brodes, letzteres in gut zerkleinertem Zustande, werden mit einer genügenden Menge concentrirter Salpetersäure (1,4 specif. Gewicht) in einem Kolben gekocht, bis die organische Substanz nahezu vollständig zerstört, mithin also eine ziemlich klare Lösung entstanden ist. Die Flüssigkeit werde hierauf, nach dem Verdünnen mit Wasser, filtrirt und in einer gut glasirten Porcellanschale auf ein kleines Volum eingedampft. Die so erzielte Flüssigkeit werde alsdann mit thonerdefreier Kali- oder Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaction versetzt und nach der Filtration, wie unter a) erörtert, auf Thonerde geprüft.

2) Das zu prüfende Mehl oder Brod werde mit einer alkoholischen Campechenholztinctur (aus 1 Thl. *Lignum campechianum* und 50 Thln. Alkohol bereitet) durchfeuchtet. Reines Mehl und normales Brod färben sich hierdurch nur strohgelb, dagegen bei Anwesenheit von Alaun mehr oder minder rothviolett. Um die eintretende Färbung besser beurtheilen zu können, vergleiche man dieselbe mit der, welche reines Mehl oder normales Brod unter den gleichen Bedingungen liefert.

Gebrannter Kaliumalaun.

Syn.: *Alumen ustum*, *alumen calcinatum*, entwässerter Alaun.

Darstellung. Krystallisirter Kaliumalaun werde zu einem groben Pulver zerrieben, damit ein irdener Topf etwa ¼ angefüllt und dann letzterer in einem Windofen zwischen mässigem Kohlenfeuer so lange erhitzt, bis der Inhalt in eine lockere, poröse Masse verwandelt ist. Anfänglich schmilzt der Alaun in seinem Krystallwasser zu einem dünnflüssigen Liquidum, welches in dem Maasse wie das Krystallwasser entweicht, zähflüssiger wird, bis sich der Rückstand schliesslich zu einer voluminösen Masse aufbläht. Sobald das Volum des entwässerten Alauns nicht mehr zunimmt, die Masse also in dem irdenen Topfe nicht mehr sich ausdehnt, nehme man den Topf heraus und lasse den Inhalt bedeckt erkalten. Das Erhitzen des Alauns darf behufs seiner Entwässerung kein zu starkes sein, da anderenfalls derselbe unter Abgabe von Schwefelsäure eine Zersetzung in basischen Alaun erleidet. Eine Temperatur von 250° bis 300° ist zur vollständigen Entwässerung ausreichend.

Da Ammoniumalaun zur Darstellung von gebranntem Alaun wegen der leicht eintretenden Verflüchtigung des in demselben enthaltenen schwefelsauren Ammoniums wenig geeignet ist, so werde der verwendete Alaun zuvor auf die Abwesenheit von Ammoniumalaun (s. oben S. 679) geprüft.

Der gebrannte Alaun werde in wohl verschlossenen Gefässen aufbewahrt. Derselbe bilde eine weisse, poröse, leicht zerreibliche Masse von saurer Reaction, welche in Wasser zwar langsam, jedoch nahezu

vollständig löslich ist. Die Anwesenheit einer beträchtlicheren, in Folge zu starker Erhitzung gebildeten Menge basischen Alauns würde sich durch das Fehlen der sauren Reaction und die unvollständige Löslichkeit in Wasser kennzeichnen.

Wie bereits oben erwähnt, besitzt das schwefelsaure Aluminium die Fähigkeit, sich nicht allein mit dem schwefelsauren Kalium zu einer Doppelverbindung, dem Kaliumalaun, zu vereinigen, sondern auch mit den schwefelsauren Salzen der übrigen Alkalimetalle, des Ammoniums und des Thalliums, entsprechende Verbindungen zu liefern. Vermischt man daher die wässerige Lösung des schwefelsauren Aluminiums mit der Lösung von schwefelsaurem Natrium, schwefelsaurem Rubidium, schwefelsaurem Cäsium, schwefelsaurem Ammonium, schwefelsaurem Thallium, so resultiren Verbindungen von gleicher Krystallform und von analoger Zusammensetzung wie die des Kaliumalauns, welche mit den Namen Natrium-, Rubidium-, Cäsium-, Ammonium-, Thalliumalaun bezeichnet werden:

$Al^2Na^2(SO^4)^4 + 24\,H^2O$ oder $Al^2(SO^4)^3 + Na^2SO^4 + 24\,H^2O$
Natriumalaun,

$Al^2Rb^2(SO^4)^4 + 24\,H^2O$ oder $Al^2(SO^4)^3 + Rb^2SO^4 + 24\,H^2O$
Rubidiumalaun,

$Al^2Cs^2(SO^4)^4 + 24\,H^2O$ oder $Al^2(SO^4)^3 + Cs^2SO^4 + 24\,H^2O$
Cäsiumalaun,

$Al^2(NH^4)^2(SO^4)^4 + 24\,H^2O$ oder $Al^2(SO^4)^3 + (NH^4)^2SO^4 + 24\,H^2O$
Ammoniumalaun,

$Al^2Tl^2(SO^4)^4 + 24\,H^2O$ oder $Al^2(SO^4)^3 + Tl^2SO^4 + 24\,H^2O$
Thalliumalaun.

Von diesen Verbindungen ist der Natriumalaun in Wasser sehr leicht löslich, der Rubidium- und der Cäsiumalaun dagegen schwerlöslich, eine Eigenschaft, welche zur Trennung der letzteren beiden Metalle von einander und vom Kalium benutzt wird. Ein Lithiumalaun ist bisher nicht bekannt.

Schwefelsaures Aluminium-Ammonium:

$Al^2(NH^4)^2(SO^4)^4 + 24\,H^2O.$

(Al: 6,04, NH^4: 3,97, S: 14,12, O: 28,23, H^2O: 47,64)
oder: (Al^2O^3: 11,33, $(NH^4)^2O$: 5,74, SO^3: 35,29, H^2O: 47,64).

Syn.: *Alumen ammoniatum*, Ammoniumalaun, Ammoniakalaun, Aluminium-Ammoniumsulfat.

Der Ammoniumalaun ist dem Kaliumalaun, an dessen Stelle er in der Technik häufig zur Anwendung gelangt, ausserordentlich ähnlich. Auch die Bereitungsweise dieser Verbindung entspricht vollständig der des Kaliumalauns, indem man Aluminiumsulfatlösung mit der äquivalenten Menge von schwefelsaurem Ammonium zusammenbringt.

Besonders in England werden grosse Mengen Ammoniumalauns nach einem von P. Spence angegebenen Verfahren bereitet. Nach letzterer Darstellungsmethode werden die gerösteten Alaunerze mit Schwefelsäure vom specif. Gewichte 1,35 in bedeckten Gefässen auf 110° erhitzt, und während dieses Erhitzens Wasserdämpfe und Ammoniak, welches aus Gaswässern entwickelt wird, in die heisse Mischung eingeleitet. Das Ammoniak verwandelt sich hierbei in schwefelsaures Ammonium, welches sich mit dem gebildeten Aluminiumsulfat zu Ammoniumalaun verbindet. Nachdem die auf diese Weise erzielte Lösung eine genügende Concentration erlangt hat, lässt man dieselbe absetzen und hierauf unter zeitweiligem Umrühren krystallisiren.

Der Ammoniumalaun ist in seinem Aeusseren von dem Kaliumalaun nicht zu unterscheiden. Auch die Löslichkeit in Wasser ist annähernd die gleiche. 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 13,6 Thle, bei 100° 422 Thle. Ammoniumalaun zu einer sauer reagirenden Flüssigkeit auf.

Beim Erhitzen schmilzt der Ammoniumalaun zunächst in seinem Krystallwasser und giebt dies nach und nach unter Aufblähen der Schmelze ab. Bei höherer Temperatur entweicht das schwefelsaure Ammonium und erleidet schliesslich auch das schwefelsaure Aluminium eine Zersetzung, so dass nach längerem Glühen nur Aluminiumoxyd als Rückstand verbleibt.

In dem Kaliumalaune kann jedoch nicht allein das Kalium durch andere einwerthige Elemente ersetzt werden, sondern es kann auch eine Substitution des Aluminiums durch die übrigen Elemente der Eisengruppe, das Eisen, das Chrom, das Mangan, stattfinden, ohne dass dadurch eine Aenderung der Krystallform oder des gesammten Charakters herbeigeführt würde. Die auf diese Weise entstehenden Alaune werden als Eisen-, Mangan-, Chromalaun bezeichnet (s. unter Eisen, Mangan und Chrom). Die Zusammensetzung derartiger substituirter Kaliumalaune ist folgende:

$Fe^2K^2(SO^4)^4 + 24\,H^2O$ oder $Fe^2(SO^4)^3 + K^2SO^4 + 24\,H^2O$ Eisenalaun,
$Mn^2K^2(SO^4)^4 + 24\,H^2O$ „ $Mn^2(SO^4)^3 + K^2SO^4 + 24\,H^2O$ Manganalaun,
$Cr^2K^2(SO^4)^4 + 24\,H^2O$ „ $Cr^2(SO^4)^3 + K^2SO^4 + 24\,H^2O$ Chromalaun.

Diese Alaune zeigen zum Unterschiede von den Aluminiumalaunen, welche sämmtlich farblos sind, eine mehr oder minder intensive Färbung. Auch in dieser letzteren Art von Alaunen kann das Kalium, ebenso wie in dem gewöhnlichen Alaune, durch andere einwerthige Metalle und durch Ammonium ersetzt werden.

Auch das salpetersaure Aluminium: $Al^2(NO^3)^6$, welches durch Auflösen von Aluminiumhydroxyd in Salpetersäure oder durch Zusammenbringen äquivalenter Mengen von schwefelsaurem Aluminium und salpetersaurem Blei als ein zerfliessliches, leicht zersetzbares Salz entsteht, hat eine Anwendung als Beize in der Färberei gefunden.

Phosphorsaures Aluminium: $Al^2(PO^4)^2 + 8\,H^2O$, findet sich in der Natur als Gibbsit. Künstlich wird es als ein weisser, gallertartiger

Niederschlag erhalten, wenn man die Lösung eines Aluminiumsalzes mit phosphorsaurem Natrium versetzt.

Ausser dem neutralen phosphorsauren Aluminium finden sich in der Natur noch verschiedene basische Salze, z. B. Wawellit: $2 Al^2(PO^4)^2 + Al^2(OH)^6 + 9 H^2O$, Peganit: $2 Al^2O^3 . P^2O^5 + 6 H^2O$, Kalait: $2 Al^2O^3 . P^2O^5 + 5 H^2O$ etc. Letzteres Mineral bildet als Türkis einen geschätzten Edelstein, wenn es durch Kupferoxyd blau oder grün gefärbt ist.

Kieselsaures Aluminium.

Im wasserfreien Zustande ist das Vorkommen des kieselsauren Aluminiums nur ein beschränktes, um so beträchtlicher sind jedoch die Mengen von wasserhaltigem Aluminiumsilicat, welche in grösserer oder in geringerer Reinheit sich in der Natur finden.

Aus wasserfreiem Aluminiumsilicate besteht der Cyanit oder Disthen: $Al^2SiO^5 = Al^2O^3 . SiO^2$, der Andalusit, der Sillimanit, beide von der Zusammensetzung des Cyanits, der Xenolit: $Al^4Si^3O^{12} = 2 Al^2O^3 . 3 SiO^2$ etc. Künstlich wird eine Verbindung von der Zusammensetzung $Al^2(SiO^3)^3$ in Gestalt eines weissen, voluminösen Niederschlages erhalten beim Zusammenbringen einer überschüssigen Lösung von schwefelsaurem Aluminium mit neutralem kieselsaurem Natrium.

Von grösserem praktischem Interesse als die wasserfreien Aluminiumsilicate sind die wasserhaltigen Verbindungen, die den wesentlichen Bestandtheil eines Materials bilden, welches man mit dem Collectivnamen „Thon“ zu bezeichnen pflegt. Unter letzterem Namen fasst man eine Reihe erdiger, feuerfester, in der Natur in grosser Menge vorkommender Substanzen zusammen, welche die Eigenschaft haben, mit Wasser eine bildsame (plastische) Masse zu liefern, die sich zur Herstellung von irdenen Geschirren eignet. Der Hauptbestandtheil des Thones ist, wie bereits erwähnt, wasserhaltiges kieselsaures Aluminium.

Der Thon ist kein primäres Gebilde, sondern das Product der Zersetzung verschiedener Gesteine, welche Aluminiumsilicat als wesentlichen Bestandtheil enthielten, namentlich des Kalifeldspathes. Es ist mit Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dass der Kalifeldspath, ein Aluminium-Kaliumsilicat: $AlKSi^3O^8$, unter dem Einflusse von Wasser und Kohlensäureanhydrid zunächst in Kaliumsilicat und in Aluminiumsilicat gespalten wurde. Das in Wasser lösliche Kaliumsilicat ist alsdann im Laufe der Zeit zum Theil ausgewaschen und so zur Hauptkaliquelle der Ackererde geworden, zum Theil hat es eine weitere Zersetzung durch Kohlensäureanhydrid erlitten, indem kohlensaures Kalium gebildet und Kieselsäure, die sich dem zurückbleibenden Aluminiumsilicate beimengte, abgeschieden wurde. Das auf diese Weise durch Verwitterung des Kalifeldspathes gebildete wasserhaltige Aluminiumsilicat macht somit die Grundsubstanz des Thones aus. Der am Orte seiner Entstehung noch lagernde Thon wird als Thon von primärer Lagerstätte, oder als Kaolin oder

Porcellanerde bezeichnet. Die Zusammensetzung des reinen Kaolins entspricht der Formel $Al^4Si^3O^{12} + 4H^2O = 2Al^2O^3.3SiO^2 + 4H^2O$.

Der Kaolin bildet im fein vertheilten, geschlämmten Zustande das Hauptmaterial zur Darstellung des Porcellans.

In Folge der Leichtigkeit, mit der sich der Thon in Wasser aufschlämmen lässt, ist derselbe häufig von dem Orte seiner Entstehung im Laufe der Zeit durch Ueberschwemmungen etc. fortgerissen und an anderen Stellen in grösserer oder geringerer Reinheit wieder abgelagert worden. Auf diese Weise sind die Thonlager secundärer Lagerstätte, welche sich in der Natur in bei Weitem grösserer Verbreitung und Ausdehnung finden, als die primären Lager des Kaolins und der Porcellanerde, entstanden.

Der Thon ist eine weisse, durch Verunreinigungen bisweilen bläulich, graugrün oder gelb gefärbte, undurchsichtige, leicht zerreibliche, erdige Masse, die sich mehr oder minder fettig anfühlt. Beim Anhauchen entwickelt der Thon einen charakteristischen Geruch. Wasser zieht der Thon begierig an und verwandelt sich dadurch, zum Unterschiede von dem nur sehr wenig plastischen Kaolin, in eine zähe, formbare Masse.

Je nach der Menge und der Natur der Beimengungen, welche der Thon secundärer Lagerstätte enthält, wird derselbe zu verschiedenen Zwecken verwandt und mit verschiedenen Namen bezeichnet. Nähert sich derartiger Thon in der Farbe und der Feuerbeständigkeit dem Kaolin, so bezeichnet man ihn als „feuerfesten Thon, Porcellanthon, plastischen Thon, Kapselthon, Pfeifenthon etc." und verwendet denselben zur Herstellung feineren Steinzeuges, feiner Fayence etc. Ersteres unterscheidet sich von dem ächten Porcellane besonders durch die mangelnde durchscheinende Eigenschaft, die nur an den Kanten im geringen Maasse hervortritt.

Von geringerer Reinheit als der feuerfeste Thon ist der sogenannte Töpferthon, welcher je nach den Quantitäten von Sand und von Calcium- und Eisensilicat, die derselbe beigemengt enthält, bei höherer oder niederer Temperatur schmilzt. Derselbe dient je nach seiner grösseren oder geringeren Reinheit zur Herstellung von gewöhnlicher Fayence, Töpferwaaren etc.

Ein Gemenge von Thon und kohlensaurem Calcium, welches bisweilen auch Sand und andere Beimengungen enthält, führt den Namen Mergel. Als Ziegelthon, Lehm bezeichnet man einen sandhaltigen Thon von graugelber oder gelbrother, von einem Gehalte an Eisenoxyd und Eisensilicat herrührender Farbe, welcher zur Fabrikation von Ziegelsteinen etc. benutzt wird.

Mit dem Namen Walkerde wird ein Thon benannt, welcher vermöge seiner Capillarität die Fähigkeit besitzt, Fett leicht zu absorbiren, wenn er auf Zeuge oder andere Gegenstände aufgestrichen oder aufgepresst wird.

Eine arzneiliche Verwendung findet zuweilen der Thon als sogenannter Bolus. Der weisse Bolus, *Bolus alba*, besteht aus einem reinen, sandfreien Töpferthone, welcher nur sehr kleine Mengen von kohlensaurem Calcium enthält. Annähernd gleiche Zusammensetzung wie der weisse Bolus hat das sogenannte Steinmark oder die sächsische Wundererde, *Medulla saxorum*, *Terra miraculosa*, welche in schmalen Gängen und in Adern verschiedener Gebirge vorkommt. Letztere Thonsorte kam früher in Gestalt kleiner Scheiben, versehen mit einem Siegel, in den Handel, und führte dann den Namen weisse Siegelerde, türkische oder Malthesererde, *Terra sigillata alba s. de Malta s. turcica alba.* Der rothe Bolus, *Bolus rubra*, ebenso der armenische Bolus, *Bolus armena*, verdanken ihre Farbe einem Gehalte an Eisenoxyd und Eisensilicat. Beide Thonsorten kamen früher in Scheibenform und mit einem Siegel versehen als rothe Siegelerde, *Terra sigillata rubra*, in den Handel.

Die Lemnische Erde, *Terra lemnia*, welche früher von der Insel Lemnos ausgeführt wurde, enthält neben Aluminium- und Eisensilicat noch grössere oder geringere Mengen von kieselsaurem Magnesium.

Als Gelberde, siennische Erde (*Terra de siena*) Ockererde, Umbra, finden Gemische von Thon mit Eisenhydroxyd als Malerfarbe Verwendung.

In noch grösserer Verbreitung und Mannigfaltigkeit als im wasserhaltigen Zustande findet sich das kieselsaure Aluminium in Verbindung mit anderen kieselsauren Salzen, in Gestalt von Doppelsilicaten. Zu den wichtigsten dieser Doppelsilicate zählen die Feldspathe, welche als ein wesentlicher Bestandtheil des Granit, Porphyr, Gneis und anderer Gesteinsarten einen hervorragenden Antheil an der Bildung der festen Erdkruste genommen haben.

Die Feldspathe sind Doppelverbindungen von kieselsaurem Aluminium mit kieselsauren Alkalien, in denen das Alkali bisweilen zum Theil durch Calcium ersetzt ist.

Der gewöhnliche Feldspath oder Orthoklas, welcher monoklin krystallisirt, entspricht in seiner Zusammensetzung der Formel $AlKSi^3O^8$. Eine ähnliche Zusammensetzung hat der triklin krystallisirende Natriumfeldspath, der Albit: $AlNaSi^3O^8$. Feldspathe von complicirterer Zusammensetzung sind die triklinen Mineralien Labrador, Anorthit und Oligoklas. Aus einem Doppelsilicate des Aluminiums mit Kalium, Natrium, Lithium und Magnesium bestehen ferner die verschiedenen Glimmerarten, welche ähnlich wie die Feldspathe einen wesentlichen Bestandtheil vieler Gebirgsarten, wie des Granits, Gneiss und Glimmerschiefers ausmachen.

Zu den Doppelsilicaten des Aluminiums sind ferner zu zählen der Augit, die Hornblende, der Leucit, der Nephelin, der Epidot, der Granat, der Turmalin, der Chlorit, der Sodalith, sowie die

wasserhaltigen Silicate, der Natrolith, Analcim, Chabasit, Harmoton, Stilbit, Mesolith etc.

Auch der wegen seiner prachtvoll blauen Farbe als Edelstein geschätzte Lasurstein (*Lapis lazuli*) besteht im Wesentlichen aus einem Doppelsilicate des Aluminiums (Aluminium-Calcium-Natriumsilicat), in Verbindung mit Sulfiden und Sulfaten des Natriums. Der Lasurstein findet sich in Sibirien, in China, in Persien etc. in Dodekaëdern, meist jedoch in derben Massen. In grösseren Stücken findet der Lasurstein zur Herstellung von Schmucksachen Verwendung, in Pulverform wurde er früher als prachtvolle blaue Farbe unter dem Namen Ultramarin benutzt. Letztere Verbindung wird jetzt von gleicher Schönheit in ausgedehntem Maasse künstlich dargestellt.

Künstliches Ultramarin.

Die Darstellung des künstlichen Ultramarins ist im Jahre 1822 von Christian Gmelin entdeckt worden. In grösseren Quantitäten wurde dieser Farbstoff erst von Guimet im Jahre 1828 dargestellt.

Im Handel befinden sich verschiedene Sorten von Ultramarin, welche ihrer Darstellungsweise nach in kieselarmes und in kieselreiches Ultramarin zerfallen. Das kieselarme Ultramarin kennzeichnet sich durch die leichte Zersetzung, welche es durch Alaunlösung erleidet, wogegen das kieselreiche der Einwirkung des Alauns besser widersteht und in Folge dessen in der Papierfabrikation und Kattundruckerei besonders Verwendung findet.

Das kieselarme Ultramarin wird erhalten durch Erhitzen eines innigen Gemenges von reinem Thon, schwefelsaurem Natrium und Kohle oder einer Mischung aus Thon, kohlensaurem Natrium, Kohle und Schwefel. An Stelle der Kohle finden zuweilen auch andere Reductionsmittel, namentlich Colophonium und ähnliche Harze, Verwendung. Das zunächst hierbei entstehende Product besitzt eine grüne Farbe: Ultramaringrün, welches ebenfalls als Farbe Verwendung findet.

Um das Ultramaringrün in Ultramarinblau zu verwandeln, wird dasselbe mit Schwefel unter Zutritt der Luft schwach geglüht (Blaubrennen des Ultramarins).

Behufs Darstellung von kieselreichem Ultramarin erhält der dazu verwendete Thon einen Zusatz von Kieselerde. Meist erhitzt man ein inniges Gemenge von Thon, Quarzsand oder Infusorienerde, Soda, Schwefel und Colophonium, wobei sogleich ein blaues Product erzielt wird, welches meist einen Stich ins Röthliche zeigt.

Die chemische Constitution des Ultramarins ist bisher nicht genau bekannt. Als wesentliche Bestandtheile enthält dasselbe kieselsaures Aluminium neben Schwefelnatrium und Natriumpolysulfid. Uebergiesst man daher das Ultramarin mit einer Mineralsäure, so scheidet sich

gallertartige Kieselsäure und fein vertheilter Schwefel ab, während Schwefelwasserstoff entweicht. Gegen Alkalien zeigt das Ultramarin eine grössere Beständigkeit und findet es in Folge dessen häufig da Verwendung, wo andere blaue Farbstoffe, z. B. Berlinerblau, hierdurch eine Veränderung erleiden.

In der neueren Zeit hat man ausser grünem und blauem Ultramarin auch rothes und violettes Ultramarin durch Abänderung der Fabrikationsmethode dargestellt.

Porcellan- und Thonwaaren.

Wie bereits im Vorstehenden erwähnt, findet der Thon je nach dem Grade seiner Reinheit eine verschiedenartige Verwendung. Die aus demselben gefertigten Gegenstände bezeichnet man mit dem gemeinsamen Namen der Thonwaaren. Nach der inneren Beschaffenheit der gebrannten Masse — des Scherbens — lassen sich dieselben in zwei Arten eintheilen, nämlich in dichte Thonwaaren, d. h. Waaren, welche auf dem Bruche glasartig, durchscheinend, daher nicht porös und undurchdringlich für Wasser sind, und in poröse Thonwaaren, d. h. Waaren, welche auf dem Bruche nicht verglast, sondern vollkommen undurchsichtig, mehr oder minder erdig und zerreiblich sind, daher Wasser einsaugen und an der Zunge haften. Zu den dichten Thonwaaren gehört das Porcellan und das Steinzeug, zu den porösen Thonwaaren die Fayence oder das sogenannte Steingut, die gewöhnlichen Töpferwaaren, die Terracotten, die Ziegelsteine etc.

Porcellan. Als Hauptmaterial für die Herstellung des Porcellans dient, wie bereits oben erwähnt, der Kaolin im fein vertheilten und geschlämmten Zustande. Da jedoch der Kaolin an und für sich unschmelzbar ist, so liefern die ohne weitere Zusätze daraus geformten Gegenstände beim Glühen nur eine erdige, undurchsichtige, poröse Masse. Es ist daher zur Herstellung von Porcellan, dem Hauptrepräsentanten der dichten Thonwaaren, erforderlich, dass dem reinen Kaolin oder der reinen Porcellanerde Substanzen zugemischt werden, welche den daraus geformten Gegenständen nach dem Glühen — Brennen — eine harte, durchscheinende, verglaste Beschaffenheit ertheilen. Solche Substanzen, welche der Porcellanerde zu diesem Behufe in grösserer oder kleinerer Menge zugesetzt werden, sind fein vertheilter Feldspath, Quarz, zuweilen auch Kreide und Gyps.

Um dem Porcellan eine noch grössere Haltbarkeit und Widerstandsfähigkeit zu verleihen, überzieht man die Oberfläche der daraus geformten Gegenstände noch mit einer dünnen, glasartigen Schicht: einer Glasur. Zu diesem Zwecke taucht man die schwach gebrannten, noch mehr oder minder porösen Porcellangegenstände in Wasser, worin Kaolin und Feldspathpulver auf das Feinste suspendirt sind. Auf diese Weise bedeckt sich die Oberfläche mit einer gleichmässigen Schicht von Kaolin und Feldspathpulver, welche bei der Hitze des Porcellanofens zu einer glasartigen Masse schmilzt und so die betreffenden Gegenstände mit einer Glasur: Feldspathglasur, überzieht.

Das ächte Porcellan bildet eine rein weisse, harte, klingende, durchscheinende Masse von weissem, feinkörnigem Bruche. Dasselbe wird von Säuren fast gar nicht, von Alkalien nur sehr wenig angegriffen und eignet sich daher besonders zur Herstellung chemischer Utensilien und Geräthe.

Dem ächten Porcellan in seinem Aeusseren sehr ähnlich ist das weiche Porcellan oder das französische Fritteporcellan. Dasselbe bildet eine aus unvollständig geschmolzenem Kalium-Aluminiumsilicat bestehende, mehr glasähnliche Masse mit bleihaltiger, leicht schmelzbarer, dem Krystallglase ähnlicher Glasur. Das Fritteporcellan schliesst sich somit der Zusammensetzung nach mehr den Glaswaaren als den Thonwaaren an. Zur Herstellung desselben dient ein Gemisch aus sogenannter Fritte (ein Kieselsäure, Thonerde und Alkalien enthaltender Glassatz), Mergel und Kreide.

Dem ächten Porcellan auch in der Zusammensetzung ähnlich ist das englische Fritteporcellan. Die dazu benutzte Masse besteht aus einem Gemenge von Porcellanthon von Cornwallis (Cornishstone), Knochenasche oder Phosphorit und Feuerstein. Die Glasur desselben ist ebenfalls bleihaltig.

Steinzeug. Das feine Steinzeug schliesst sich unmittelbar in seiner Zusammensetzung und in seinen Eigenschaften an das ächte Porcellan an, indem die Masse desselben ebenfalls dicht, verglast, gleichartig und undurchlässig für Wasser ist. Wie schon erwähnt, unterscheidet sich dasselbe besonders von dem ächten Porcellan dadurch, dass es gar nicht oder doch nur an den Kanten durchscheinend ist. Zur Herstellung des feinen Steinzeuges dient feuerfester Thon, gemengt mit Kaolin, Feuerstein und zuweilen auch Feldspath. Die Glasur desselben ist meist eine bleihaltige. Zu dem feinen Steinzeuge zählt auch das nach seinem Entdecker benannte unglasirte Wedgewood, ferner das sogenannte Basaltgut, Biscuitgut, Jaspisgut etc.

Zur Herstellung des gewöhnlichen Steinzeuges dient der sogenannte plastische Thon, welcher die Eigenschaft besitzt, bei starker Hitze zu einer verglasten, dichten, harten Masse mit etwas glänzendem Bruche zusammenzusintern, ohne dabei zu schmelzen. Die gewöhnlichen Steinzeugwaaren erhalten entweder keine oder doch nur eine Salzglasur (s. unten). Die graue oder bläuliche, bisweilen gelbrothe bis braune Farbe derselben rührt nicht von künstlichen Zusätzen her, sondern von der Farbe des Thones, welcher zur Herstellung verwendet wurde.

Wegen seiner Widerstandsfähigkeit gegen Säuren, Salze etc. findet das gemeine Steinzeug eine ausgedehnte Verwendung z. B. zur Herstellung von Säureflaschen, Bombonnes, Mineralwasserkrügen, chemischen und pharmaceutischen Geräthen etc. Zu Kochgeschirren ist dasselbe weniger geeignet.

Fayence. Die Fayence oder das sogenannte Steingut zählt, wie bereits erwähnt, zu den porösen Thonwaaren. Man unterscheidet feine Fayence oder Halbporcellan und gewöhnliche oder ordinäre Fayence. Zur Herstellung der ersteren dient weisser plastischer Thon, gemengt mit Quarz und Feuerstein, zur Herstellung der letzteren findet ein Gemenge aus Töpferthon und plastischem Thon Verwendung. Die Glasur der feinen Fayence ist eine durchsichtige, bleihaltige, die der gewöhnlichen meist eine undurchsichtige, zinnoxydhaltige — Emailglasur (Ofenkacheln, Majolica etc.).

Töpferwaaren. Zur Herstellung der gewöhnlichen Töpferwaaren dient mehr oder minder verunreinigter Thon, der sogenannte Töpferthon. Die daraus gefertigten Gegenstände sind durch Eisenoxyd gelb, röthlich oder braun gefärbt. Das Glasiren der Töpferwaaren geschieht entweder durch Auftragen einer leicht schmelzbaren Bleiglasur (Bleiglätte oder Bleiglanz gemengt mit

Thon) und nachheriges Brennen, oder einfach durch Einbringen von Kochsalz in den Ofen, worin die zu glasirenden, glühenden Gegenstände sich befinden — Kochsalzglasur. Durch die Hitze des Ofens wird das Kochsalz verflüchtigt und kommt so sein Dampf mit der Oberfläche der glühenden Thonwaaren in Berührung. Hierbei findet unter Mitwirkung der aus dem Brennmateriale entwickelten Wasserdämpfe eine Zersetzung des Chlornatriums statt, in Folge deren Salzsäure gebildet wird, die sich verflüchtigt und kieselsaures Natrium entsteht, welches die Thonwaaren als glänzende Schicht überzieht.

Bleiglasuren. Ist bei der Herstellung der Bleiglasuren das Bleioxyd oder der Bleiglanz in dem richtigen Verhältnisse zu der Kieselsäure des Thones angewendet und das Auftragen und Einbrennen derselben sorgfältig ausgeführt worden, so ist der Gebrauch derartiger Geschirre zur Bereitung und Aufbewahrung von Speisen ungefährlich, da eine derartige Bleiglasur, welche in diesem Falle alles Blei als unlösliches Bleisilicat enthält, von den in den Haushaltungen vorkommenden organischen Säuren und Salzen nicht angegriffen wird. Häufig werden jedoch die zur Herstellung einer unschädlichen Bleiglasur erforderlichen Bedingungen von den Töpfern und Thonwaarenfabrikanten nicht innegehalten und kommen in Folge dessen Geschirre in den Handel, deren Glasur der Einwirkung der salzigen, sauren und fetten Bestandtheile der Speisen nicht widersteht und an dieselben Blei abgiebt.

Die Erkennung einer Bleiglasur überhaupt geschieht durch Salpetersäure in der auf S. 529 beschriebenen Weise. Der Nachweis der Schädlichkeit einer Bleiglasur ist durch Eindampfen einer Lösung von Kochsalz und verdünnter Essigsäure in dem zu prüfenden, zuvor gut gereinigten Geschirre, wie S. 529 erörtert, zu führen.

Die hessischen Tiegel werden aus einem Thone gefertigt, welcher im Durchschnitt 71 Thle. Kieselerde, 25 Thle. Thonerde und 4 Thle. Eisenoxyd enthält. Diesem Thone fügt man noch $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{2}$ seines Gewichtes Quarzsand zu. Die hessischen Tiegel zeichnen sich durch grosse Feuerbeständigkeit aus und sind daher zu vielen chemischen Operationen sehr geeignet. Wegen ihrer Porosität und wegen ihrer rauhen Oberfläche sind sie jedoch für gewisse Schmelzarbeiten, wie z. B. zum Schmelzen edler Metalle, nicht anwendbar. Für letztere Zwecke benutzt man daher die glatten Chamottetiegel, welche aus kiesel- und thonerdereichem Thone bestehen, der mit schon gebranntem feuerfestem Thone (Chamotte), Quarzsand und ähnlichem Materiale versetzt ist. Aus gleichem Materiale wie die Chamottetiegel werden auch die feuerfesten Steine oder Chamottesteine, die feuerfesten Retorten und die feuerfesten Röhren oder Chamotteröhren hergestellt.

Die sogenannten Passauer oder Ypser Tiegel (s. S. 335) bestehen aus einem Gemenge von feuerfestem Thone und Graphit. Die englischen Tiegel oder Stourbridgetiegel werden aus einem Gemenge von 2 Thln. feuerfestem Thon und 1 Thl. Coaks gefertigt.

Schwefelaluminium: Al^2S^3, entsteht als eine leicht zersetzbare, hellgelbe, glasige Masse beim Erhitzen von Aluminiumoxyd im Schwefelkohlenstoffdampfe.

Vergleichende Uebersicht der wichtigsten Verbindungen der Eisengruppe.

Fe	Mn	Cr	Al
$FeCl^2$ (+ $4 H^2O$) Eisenchlorür	$MnCl^2$ (+ $4 H^2O$) Manganchlorür	$CrCl^2$ Chromchlorür	—
Fe^2Cl^6 (+ $12 H^2O$) Eisenchlorid	—	Cr^2Cl^6 (+ $12 H^2O$) Chromchlorid	Al^2Cl^6 (+ $12 H^2O$) Aluminiumchlorid
FeO Eisenoxydul	MnO Manganoxydul	CrO Chromoxydul	—
$Fe(OH)^2$ Eisenhydroxydul	$Mn(OH)^2$ Manganhydroxydul	$Cr(OH)^2$ Chromhydroxydul	—
Fe^2O^3 Eisenoxyd	Mn^2O^3 Manganoxyd	Cr^2O^3 Chromoxyd	Al^2O^3 Aluminiumoxyd
$Fe^2(OH)^6$ Eisenhydroxyd	$Mn^2(OH)^6$ Manganhydroxyd	$Cr^2(OH)^6$ Chromhydroxyd	$Al^2(OH)^6$ Aluminium- hydroxyd
Fe^3O^4 Eisenoxyduloxyd	Mn^3O^4 Manganoxyduloxyd	Cr^2O^4 Chromoxyduloxyd	—
—	MnO^2 Mangansuperoxyd	CrO^2 Chromsuperoxyd	—
—	—	CrO^3 Chromsäure- anhydrid	—
H^2FeO^4 *) Eisensäure	H^2MnO^4 *) Mangansäure	H^2CrO^4 *) Chromsäure	—
—	—	$H^2Cr^2O^7$ *) Dichromsäure	—
—	Mn^2O^7 Uebermangansäure- anhydrid	Cr^2O^7 Ueberchromsäure- anhydrid	—
—	$H^2Mn^2O^8$ Uebermangansäure	—	—
FeS Einfach-Schwefel- eisen	MnS Einfach-Schwefel- mangan	—	—
FeS^2 Zweifach-Schwefel- eisen	MnS^2 Zweifach-Schwefel- mangan	—	—
Fe^2S^3 Anderthalb-Schwe- feleisen	—	Cr^2S^3 Anderthalb-Schwe- felchrom	Al^2S^3 Anderthalb-Schwe- felaluminium

Fe	Mn	Cr	Al
$FeSO^4 (+ 7 H^2O)$ Schwefelsaures Eisenoxydul	$MnSO^4$ $(+ 7, 5, 4 H^2O)$ Schwefelsaures Manganoxydul	—	—
$Fe^2(SO^4)^3 (+ 9 H^2O)$ Schwefelsaures Eisenoxyd	$Mn^2(SO^4)^3$ Schwefelsaures Manganoxyd	$Cr^2(SO^4)^3 (+ 18 H^2O)$ Schwefelsaures Chromoxyd	$Al^2(SO^4)^3$ $(+ 18 H^2O)$ Schwefelsaures Aluminiumoxyd
$Fe^2\overset{I}{M}{}^2(SO^4)^4$ $+ 24 H^2O$ Eisenalaun	$Mn^2\overset{I}{M}{}^2(SO^4)^4$ $+ 24 H^2O$ Manganalaun	$Cr^2\overset{I}{M}{}^2(SO^4)^4$ $+ 24 H^2O$ Chromalaun	$Al^2\overset{I}{M}{}^2(SO^4)^4$ $+ 24 H^2O$ Gewöhnlicher Alaun

($\overset{I}{M}$ = K, Na, NH^4, Rb, Cs.)

*) Nur in Salzen bekannt.

Gruppe des Galliums und Indiums.

Den Elementen der Eisengruppe und unter diesen besonders dem Aluminium gleichen in ihrem chemischen Verhalten die beiden seltenen Elemente, das Gallium: Ga und das Indium: In. In ihren Verbindungen treten dieselben dreiwerthig auf, jedoch dürften auch sie vielleicht, entsprechend dem Aluminium, als vierwerthig zu betrachten sein.

Gallium, Ga.

Atomgewicht 69,8.

Das im Jahre 1875 von Lecoq de Boisbaudran entdeckte und zu Ehren Frankreichs benannte Element Gallium reiht sich eng dem Aluminium an.

Das Gallium findet sich als ein Begleiter des Zinks in der Zinkblende und den daraus gewonnenen Producten. Besonders reich daran ist die schwarze Blende von Bensberg, etwas weniger reich die gelbe, durchsichtige Blende von Asturien und die braune Blende von Pierrefitte.

Der Galliumgehalt der Blende von Bensberg beträgt etwa 16 mg im Kilogramm.

Das Gallium ist ein grauweisses, schön glänzendes Metall, welches an der Luft und auch in siedendem Wasser seinen Glanz bewahrt. Im geschmolzenen Zustande besitzt es eine silberweisse Farbe, berührt man es aber mit einer Spur des festen Metalles, so beobachtet man zunächst die Bildung eines Fleckes, welcher sich schnell über die ganze Oberfläche ausdehnt. Die Erscheinung be-

ruht auf der Bildung von festem Metall, welches, indem es krystallisirt, eine bläuliche Farbe und einen verminderten Glanz annimmt.

Das Gallium schmilzt bei der Wärme der Hand, indem als Schmelzpunkt im Mittel 30,15 gefunden wurde. Ist das Gallium geschmolzen, so zeigt es leicht die Erscheinung der Ueberschmelzung, indem es, selbst wenn die Temperatur bis auf 0^0 herabsinkt, noch flüssig bleibt. Es erstarrt jedoch sofort, wenn es mit etwas festem Gallium in Berührung kommt.

Das Gallium krystallisirt in Octaëdern. Das specifische Gewicht beträgt bei 23^0 5,935.

Im reinen Sauerstoffe erleidet das Gallium, selbst bei 260^0, nur eine unbedeutende Oxydation. Salzsäure löst das Metall schon in der Kälte, schneller in der Wärme, unter Entwickelung von Wasserstoff. Salpetersäure greift das Gallium in der Kälte kaum an, in der Wärme löst sie dasselbe langsam auf. Auch in Kalilauge ist das Gallium unter Wasserstoffentwickelung löslich.

Im Spectrum zeigt das Gallium zwei charakteristische violette Linien.

In Ammoniak ist das Galliumhydroxyd leichter löslich als das des Aluminiums. Aehnlich verhält sich kohlensaures Ammonium. Kaustische Alkalien fällen zunächst die Galliumsalze, lösen jedoch den Niederschlag in einem Ueberschusse leicht wieder auf. Durch Schwefelwasserstoff werden die Lösungen der reinen Galliumsalze, selbst bei Gegenwart von essigsaurem Ammonium, nicht gefällt, ebenso scheidet Schwefelammonium aus den Lösungen der reinen Galliumsalze Nichts ab. Sind die Galliumsalze jedoch zinkhaltig, so scheidet sich das Gallium zum Theil mit dem Zink aus.

Die Galliumsalze sind, soweit sie bisher untersucht sind, farblos. In ihrer Zusammensetzung schliessen sich dieselben eng an das Aluminium an, z. B. Galliumchlorid: Ga^2Cl^6, Galliumoxyd: Ga^2O^3, schwefelsaures Gallium: $Ga^2(SO^4)^3$, Galliumammoniumalaun: $Ga^2(NH^4)^2(SO^4)^4 + 24H^2O$.

Indium, In.

Atomgewicht 113,4, dreiwerthig.

Auch das Indium, welches im Jahre 1863 von Reich und Richter mittelst der Spectralanalyse entdeckt wurde, gleicht in seinem chemischen Verhalten sehr dem Aluminium.

Das Indium findet sich in kleiner Menge in einigen Zinkblenden und den daraus gewonnenen Producten. Am indiumreichsten ist die Freiberger Zinkblende, welche davon etwa 0,1 Proc. enthält. Auch in dem Wolfram von Zinnwald sind kleine Mengen von Indium enthalten.

Das Indium ist ein silberweisses, stark glänzendes, weiches, dehnbares Metall vom specif. Gew. 7,42. Das Metall schmilzt bei 176^0. An der Luft und selbst in kochendem Wasser behält das Indium seinen Glanz. Beim Glühen an der Luft verbrennt das Metall mit violettblauer Flamme unter Entwickelung eines bräunlichen, sich zu einem gelben Beschlage verdichtenden Rauches. Von verdünnter Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure wird das Indium nur langsam gelöst, leicht aber von Salpetersäure.

Die Indiumsalze sind meist farblos und meist nur schwierig krystallisirbar. Sowohl die löslichen Verbindungen des Indiums, als auch die unlöslichen, nach dem Befeuchten mit Salzsäure, färben die nicht leuchtende Flamme schön blau, wenn sie am Platindrahte in dieselbe eingeführt werden. Das Spectrum der Indiumflamme ist durch eine intensiv indigblaue und eine weniger intensive

violette Linie ausgezeichnet (s. Spectraltafel). Dieses Verhalten führte zur Entdeckung und Benennung dieses Elementes. Kalium- und Natriumhydroxyd scheiden aus den Indiumsalzlösungen weisses, schleimiges Indiumhydroxyd: $In^2(OH)^6$, ab, welches sich in einem Ueberschusse des Fällungsmittels wieder auflöst. Eine derartige Lösung von Indiumhydroxyd trübt sich jedoch allmälig und scheidet beim Kochen alles Indiumhydroxyd wieder ab. In Ammoniakflüssigkeit ist das Indiumhydroxyd unlöslich.

Schwefelwasserstoff fällt das Indium aus schwach saurer verdünnter Lösung nur theilweise in Gestalt von gelbem Schwefelindium: In^2S^3, vollständig dagegen in neutraler oder in essigsaurer Lösung. Schwefelammonium erzeugt in den Indiumsalzlösungen einen weissen Niederschlag, welcher in einem Ueberschusse des Fällungsmittels beim Erwärmen löslich ist, sich beim Erkalten aber wieder abscheidet. Bezüglich der Zusammensetzung und Bereitungsweise haben die Salze des Indiums grosse Aehnlichkeit mit denen des Aluminiums, z. B. Indiumchlorid: In^2Cl^6, Indiumoxyd: In^2O^3, Indiumhydroxyd: $In^2(OH)^6$, schwefelsaures Indium: $In^2(SO^4)^3$, Indiumammoniumalaun: $In^2(NH^4)^2(SO^4)^4 + 24H^2O$.

Gruppe der Cerit- oder Gadolinitmetalle.

Die Gruppe der Cerit- oder Gadolinitmetalle umfasst fünf seltene, meist gemeinsam vorkommende Elemente, das Yttrium: Y, das Erbium: Er, das Cer: Ce, das Lanthan: La und das Didym: Di. Diese Elemente sind in ihren Verbindungen als zwei-, bezüglich dreiwerthig zu betrachten, je nachdem man das Zweifache oder Dreifache des Aequivalentgewichtes als Atomgewicht annimmt.

Yttrium, Y. Erbium, Er.

Atomgewicht **Y**: 61,7 (92,55); **Er**: 112,6 (168,9).
Zwei- (drei-) werthig.

Das Yttrium ist im Jahre 1794 von Gadolin in einem nach ihm benannten Minerale, dem Gadolinit von Ytterby in Schweden entdeckt worden. Im Jahre 1843 führte jedoch Mosander den Nachweis, dass das Yttrium stets von den Verbindungen zweier anderen Elemente, des Erbiums und des Terbiums, begleitet sei. Spätere Untersuchungen von Bahr und Bunsen (1866) ergaben, dass das Terbium nicht existire, sondern nur ein Gemisch aus Yttrium und Erbium sei.

Nachdem auf diese Weise das Terbium wieder aus der Zahl der einfachen Stoffe gestrichen war, ist von Delafontaine und Marignac in der jüngsten Zeit (1878) von Neuem der Versuch gemacht worden, dasselbe der Zahl der Grundstoffe einzufügen. Delafontaine glaubt das Terbium neben zwei anderen neuen Elementen, dem Philippium: Pp, und dem Decipium: Dp, im Samarskit von Nordcarolina aufgefunden zu haben, während Marignac die Existenz des Terbiums neben einem weiteren neuen Elemente, dem Ytterbium: Yb, im Gadolinit von Ytterby darzuthun suchte. Da jedoch, wie bereits erwähnt, Bahr und Bunsen, ferner Cleve und Hoglund und in der jüngsten

Zeit Cleve allein in einem grösseren Quantum Gadolinit keinen Gehalt an Terbium constatiren konnten, so dürfte die Existenz dieses Elementes noch als eine zweifelhafte zu bezeichnen sein.

Das Yttrium und das Erbium finden sich gemeinschaftlich in einigen seltenen Mineralien vor, so z. B. als kieselsaure Salze im Gadolinit und im Orthit; als tantal- und niobsaure Salze im Ytterotantalit; im Samarskit, im Aesthynit, im Euxenit, im Fergusonit, als phosphorsaure Salze im Xenotim oder Ytterspath. Die Elemente selbst sind bisher im reinen Zustande nicht isolirt worden.

Die Salze des Yttriums sind ungefärbt, die des Erbiums besitzen meist eine rosenrothe Farbe. Während ferner die Yttriumsalze ein continuirliches Spectrum, ohne dunkle Streifen, liefern, wenn man einen Lichtstrahl durch ihre Lösung hindurchfallen lässt, zeigen die Erbiumsalze unter dem gleichen Verhältnisse charakteristische dunkle Absorptionsstreifen.

Durch Schwefelwasserstoff werden die Lösungen der Yttrium- und Erbiumsalze nicht gefällt. Schwefelammonium scheidet aus denselben weisses Hydroxyd aus. Die gleiche Abscheidung bewirken Kalilauge, Natronlauge und Ammoniakflüssigkeit.

Nach Lawrence Smith soll sich im Samarskit von Nordcarolina noch ein weiteres neues Element, das Mosandrum, vorfinden, ebenso soll auch der Gadolinit und Euxenit nach den Angaben von Nilson noch einen neuen Grundstoff, das Scandium, enthalten.

Cer, Ce. Lanthan, La. Didym, Di.

Atomgewicht **Ce**: 92 (138); **La**: 92,8 (139,2); **Di**: 98 (147).

Zwei- (drei-) werthig.

Im Jahre 1839 wurde durch die Untersuchungen von Mosander dargethan, dass das von Klaproth in Berlin und von Berzelius in Stockholm gleichzeitig im Jahre 1803 in dem Cerit entdeckte Ceroxyd — von Klaproth Ochroiterde genannt — keine einheitliche Substanz ist, sondern dass dasselbe die Oxyde dreier verschiedener Elemente, des Cers, des Lanthans und des Didyms enthält.

Die drei Elemente, das Cer, das Lanthan und das Didym finden sich stets gemeinschaftlich in einigen seltenen Mineralien. Dieselben kommen vor als Silicate im Cerit; als phosphorsaure Salze im Monazit und im Turnerit; als Fluorverbindungen im Fluocerit, im Fluocerin und im Hydrofluocerit. Kleine Mengen dieser Elemente finden sich ferner im Samarskit, im Gadolinit, im Euxenit, im Orthit etc.

Die drei Elemente Cer, Lanthan und Didym bilden eisengraue, stark glänzende, an der Luft leicht anlaufende Metalle, welche an der Luft erhitzt unter lebhaftem Funkensprühen verbrennen. Kaltes Wasser wird von denselben nur langsam unter Bildung von Hydroxyd zersetzt, schneller vollzieht sich die Zersetzung bei Siedehitze. Verdünnte Säuren lösen die Metalle leicht unter Entwickelung von Wasserstoff auf.

Das specifische Gewicht des Cers beträgt 6,6 bis 6,7, das des Lanthans 6,1 und das des Didyms 6,5.

Die Salze des Cers und Lanthans sind ungefärbt, die des Didyms zeichnen sich durch eine rosenrothe oder violette Farbe aus.

Schwefelwasserstoff verursacht in den Salzlösungen keine Fällung. Schwefelammonium scheidet die Elemente, ebenso wie Kalilauge, Natronlauge und Ammoniak, als Hydroxyde ab.

Die löslichen Didymsalze zeichnen sich durch scharf charakterisirte, dunkle Absorptionsstreifen im Spectrum aus, wenn man einen Lichtstrahl durch ihre Lösungen hindurchgehen lässt.

Gruppe des Vanadins.

Die Gruppe des Vanadins umfasst drei seltene Elemente, welche in ihren Verbindungen drei- und fünfwerthig auftreten, das Vanadin: V, das Tantal: Ta und das Niob: Nb. Dieselben schliessen sich in mancher Beziehung an die Elemente der Stickstoffgruppe an (s. S. 211).

Vanadin, V.

Atomgewicht 51,5, drei- und fünfwerthig.

Im Jahre 1801 machte Del Rio bei der Untersuchung des Vanadinits die Entdeckung eines neuen Metalles, welches er als Erithronium bezeichnete. Später liess jedoch Del Rio diese Entdeckung wieder fallen, indem er annahm, das fragliche neue Element sei identisch mit Chrom. Im Jahre 1830 wurde dieses Element von Neuem durch Sefström im schwedischen Eisen entdeckt und mit dem Namen „Vanadin", nach der scandinavischen Göttin Vanadis, benannt. Bald darauf zeigte Wöhler, dass das Vanadin Sefström's mit dem Erithronium von Del Rio identisch ist.

Das Vanadin und seine Verbindungen ist besonders von Berzelius und später von Roscoe untersucht worden.

Das Vanadin findet sich in der Natur nicht im gediegenen Zustande, sondern wie es scheint nur in Gestalt von vanadinsauren Salzen. Letztere Verbindungen kommen in ziemlicher Verbreitung, jedoch stets nur in sehr kleinen Mengen, besonders in den Kupfer- und Eisenerzen vor.

In Verbindung mit Blei findet sich die Vanadinsäure im Vanadinit und Dechenit; in Verbindung mit Kupfer als Volborthit; mit Wismuth als Pucherit; mit Zink und Blei im Eusynchit etc.

Das metallische Vanadin ist bisher noch nicht im vollständig reinen Zustande dargestellt worden. Auch die wichtigste der Vanadinverbindungen, die Vanadinsäure, ist im freien Zustande nur wenig bekannt. Ihre Salze haben in der Zusammensetzung Aehnlichkeit mit den Verbindungen der Phosphorsäure, $\overset{I}{M}{}^3VO^4$: orthovanadinsaures Salz, $\overset{I}{M}{}^4V^2O^7$: pyrovanadinsaures Salz und $\overset{I}{M}VO^3$: metavanadinsaures Salz ($\overset{I}{M}$ = einwerthiges Metall). Das Vanadinsäureanhydrid bildet eine rothbraune, schmelzbare und beim Erkalten krystallinisch erstarrende Masse von der Zusammensetzung V^2O^5. In Wasser ist das Vanadinsäureanhydrid nur wenig löslich. Säuren lösen dasselbe mit rother Farbe. Aetzende und kohlensaure Alkalien verwandeln das Vanadinsäureanhydrid in vanadinsaure Salze.

Schwefelwasserstoff und schweflige Säure reduciren die Vanadinsäure in angesäuerter Lösung zu Vanadindioxyd: $V O^2$, welches mit blauer Farbe gelöst bleibt. Schwefelammonium erzeugt in der Lösung der Vanadinsäure oder der vanadinsauren Salze einen braunen Niederschlag, welcher in gelbem Schwefelammonium mit brauner, in farblosem Schwefelammonium mit kirschrother Farbe löslich ist.

In der Borax- und in der Phosphorsalzperle löst sich die Vanadinsäure und die übrigen Oxyde des Vanadins in der äusseren, oxydirenden Flamme mit gelblicher Farbe auf. In der inneren, reducirenden Flamme färbt sich die Perle in der Hitze braun, beim Erkalten schön grün (ähnlich der Chromoxydperle).

Die Vanadinverbindungen haben eine Anwendung in der Photographie und zur Darstellung von Anilinschwarz gefunden.

Tantal, Ta. Niob, Nb.

Atomgewicht Ta: 182; Nb: 94.

Drei- und fünfwerthig.

Das Tantal ist im Jahre 1801 von Hatchett in dem Columbit von Massachusetts unter dem Namen Columbium entdeckt worden. Eckeberg fand im Jahre 1802 das gleiche Element im Yttrotantalit und bezeichnete dasselbe als Tantal. Die Identität von Columbium und Tantal ist durch Wollaston im Jahre 1809 nachgewiesen worden.

Das Niob wurde von H. Rose im Jahre 1845 im Columbit von Bodenmais in Bayern aufgefunden. Das von H. Rose neben Niob aufgefundene Pelop hat sich später als identisch mit Niob erwiesen.

Das Tantal und das Niob finden sich meist neben einander in Gestalt von tantalsauren und niobsauren Salzen in einigen seltenen Mineralien. Jene Salze sind z. B. enthalten im Tantalit, im Yttrotantalit, im Niobit, im Fergusonit, im Euxenit, im Pyrochlor, im Aeschynit im Samarskit, in den Columbiten etc.

Die Elemente selbst sind bisher nur sehr wenig bekannt.

Das Tantalsäureanhydrid: Ta^2O^5, und das Niobsäureanhydrid: Nb^2O^5, sind weisse, nicht schmelzbare, in der Hitze sich gelb färbende Pulver, welche in Wasser, Säuren und Alkalien unlöslich sind. Schmelzendes Kalihydrat löst dieselben zu Salzen, die in Wasser löslich sind, aus deren Lösungen durch Mineralsäuren Tantal- und Niobsäure abgeschieden wird.

Uebergiesst man die Niobsäure mit concentrirter Salzsäure und fügt etwas Zink zu, so tritt zunächst eine blaue, allmälig braun werdende Färbung ein. Tantalsäure liefert unter diesen Umständen keine oder doch nur eine sehr geringe Blaufärbung. Löst man dagegen festes Tantalchlorid in concentrirter Schwefelsäure und fügt Wasser und metallisches Zink zu, so resultirt eine blaugefärbte, beim Stehen nicht braunwerdende Lösung.

Phosphorsalz löst die Tantalsäure in der inneren und in der äusseren Löthrohrflamme zu einer farblosen Perle auf. Niobsäure ertheilt dagegen der Phosphorsalzperle in der inneren Löthrohrflamme eine blaue bis braune Färbung, welche in der äusseren Löthrohrflamme wieder verschwindet.

Gruppe des Molybdäns.

Die Gruppe des Molybdäns umfasst drei seltenere Elemente, das Molybdän: Mo, das Wolfram: W, und das Uran: U. Dieselben sind als sechswerthig zu bezeichnen, obschon in einigen ihrer Verbindungen einzelne Valenzen nicht ausgeglichen sind und so eine scheinbar geringere Werthigkeit auftritt.

Molybdän, Mo.

Atomgewicht 95,8, sechswerthig.

Geschichtliches. Die Molybdänsäure ist im Jahre 1778 von Scheele in dem bis dahin mit dem Graphit verwechselten Molybdänglanze entdeckt worden. Das Metall wurde von Hjelm im Jahre 1782 isolirt und mit dem Namen Molybdän, nach dem griechischen Worte μολυβδαινα, bezeichnet. Der Name *Molybdaena* war bereits im Alterthume gebräuchlich und diente zur Bezeichnung verschiedener bleihaltiger Substanzen.

Die Verbindungen des Molybdäns sind besonders von Berzelius untersucht worden.

Vorkommen. Die wichtigsten Vorkommnisse des Molybdäns sind der Molybdänglanz: MoS^2, und das Gelbbleierz: $PbMoO^4$. Seltener findet sich dasselbe als Molybdänocker: MoO^3. Auch in manchen Eisenerzen sind kleine Menge von Molybdän enthalten.

Das metallische Molybdän wird bereitet durch Erhitzen von Molybdänsäureanhydrid oder von Molybdänchlorid im Wasserstoffstrome zur Rothgluth.

Eigenschaften. Das Molybdän ist ein silberweisses, sehr hartes, im reinen Zustande, wie es scheint, unschmelzbares Metall vom specif. Gewichte 8,6. Bei gewöhnlicher Temperatur verändert sich das Molybdän an der Luft nicht, beim Erhitzen färbt es sich zunächst braun und blau, in Folge der Bildung von Oxyden, allmälig geht es in weisses Molybdänsäureanhydrid: MoO^3, über. Das Wasser wird vom Molybdän nur bei Rothgluth zersetzt. Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure greifen das Metall nicht an; concentrirte Schwefelsäure, Salpetersäure und Königswasser lösen dasselbe leicht auf.

Mit Sauerstoff vereinigt sich das Molybdän zu folgenden Verbindungen: Molybdänmonoxyd: MoO, Molybdändioxyd: MoO^2, Molybdänsesquioxyd: Mo^2O^3, und Molybdäntrioxyd oder Molybdänsäureanhydrid: MoO^3. Von diesen Sauerstoffverbindungen sind die drei ersten als basische Oxyde, die letzte als ein säurebildendes Oxyd zu bezeichnen. Mit Phosphorsalz liefern alle Oxyde des Molybdäns in der inneren, reducirenden Löthrohrflamme schön grün gefärbte, mit

Borax dagegen braun gefärbte Perlen, die in der äusseren, oxydirenden Löthrohrflamme sich nahezu wieder entfärben.

Die wichtigste Sauerstoffverbindung des Molybdäns ist das Molybdänsäureanhydrid: MoO^3. Dasselbe wird erhalten durch schwaches Glühen von molybdänsaurem Ammonium (s. unten). Das Molybdänsäureanhydrid bildet ein weisses, in der Hitze gelbes, in Wasser und in Säuren schwer lösliches Pulver, welches bei Rothgluth schmilzt und bei noch höhererer Temperatur in dünnen, glänzenden Blättchen sublimirt. In Kali- oder Natronlauge, sowie in Ammoniakflüssigkeit ist das Molybdänsäureanhydrid, unter Bildung der entsprechenden molybdänsauren Salze, leicht löslich. Aus der concentrirten Lösung eines solchen molybdänsauren Alkalis scheidet Salzsäure ein weisses, krystallinisches Pulver von Molybdänsäure: H^2MoO^4, ab, welches sich im Ueberschusse der Säure wieder auflöst. Fügt man zu dieser sauren Lösung etwas metallisches Zink, so färbt sich die Mischung zunächst blau, dann grün und schliesslich schwarzbraun von gebildeten niedrigeren Oxydationsstufen des Molybdäns. Auch durch Erwärmen der sauren Molybdänsäurelösung mit etwas Zucker resultirt eine tief blau gefärbte Flüssigkeit. Vermischt man die salzsaure Lösung der Molybdänsäure oder die eines molybdänsauren Salzes mit Schwefelcyankalium, so färbt sich die Flüssigkeit nur gelblich, fügt man derselben alsdann etwas metallisches Zink zu, so tritt eine schön rothe Färbung ein. Durch Aether lässt sich der rothen Flüssigkeit die färbende Verbindung mit orangegelber, an der Luft carminroth werdender Farbe, entziehen.

Schwefelwasserstoff erzeugt in geringer Menge in Molybdänsäurelösung nur eine Blaufärbung, in grösserer Menge dagegen einen braunen, in Schwefelammonium löslichen Niederschlag von Schwefelmolybdän: MoS^3. Die über dem braunen Niederschlage befindliche Flüssigkeit ist in Folge unvollständiger Fällung meist blau gefärbt. Eine vollständige Abscheidung des Molybdäns als Schwefelmolybdän tritt ein, wenn zu der betreffenden Molybdänsäurelösung erst Schwefelammonium und dann Salzsäure zugefügt wird. Die Molybdänsäure und ihre Verbindungen kann man selbst in kleinen Quantitäten auch durch folgende Reaction leicht erkennen: Man tupft auf ein muldenförmig gebogenes Platinblech etwas concentrirte Schwefelsäure, bringt in dieselbe eine kleine Menge der zu prüfenden Substanz, erhitzt bis zum lebhaften Verdampfen der Schwefelsäure, lässt alsdann erkalten und haucht schliesslich wiederholt auf das Platinblech. Bei Anwesenheit von Molybdänsäure färbt sich die Schwefelsäure schön blau. Wolframsäure, Vanadinsäure, Tantalsäure, Niobsäure und Titansäure zeigen diese Erscheinung nicht (Maschke).

Eine weitere charakteristische Reaction der Molybdänsäure beruht auf der Bildung von phosphomolybdänsaurem Ammonium (s. S. 266 und S. 700).

Die Salze der Molybdänsäure: Molybdate, leiten sich theils von der normalen Molybdänsäure: H^2MoO^4, theils von anhydrischen, im

freien Zustande nicht bekannten, Molybdänsäuren, sogenannten Polymolybdänsäuren, ab, welche durch Wasseraustritt aus zwei oder mehreren Molecülen normaler Molybdänsäure, entsprechend den Polykieselsäuren (s. S. 359), entstanden gedacht werden können.

Das wichtigste dieser molybdänsauren Salze ist das in der analytischen Chemie zur qualitativen und quantitativen Bestimmung der Phosphorsäure verwendete molybdänsaure Ammonium (s. S. 266 und 267).

Molybdänsaures Ammonium: $(NH^4)^6Mo^7O^{24} + 4H^2O$.

Syn.: *Ammonium molybdaenicum*, Ammoniummolybdat.

Darstellung. a) Aus Molybdänglanz: MoS^2. Der mit einem gleichen Volumen Sandes gemischte, fein gepulverte Molybdänglanz wird in Quantitäten von 100 bis 150 g in einer flachen Eisenschale unter Umrühren so lange erhitzt, bis die Masse gelb geworden ist. Aus dem so gewonnenen Producte wird hierauf mit Ammoniakflüssigkeit das gebildete Molybdänsäureanhydrid ausgezogen, die Lösung mit etwas Schwefelammonium versetzt, um das vorhandene Kupfer zu fällen, hierauf filtrirt und zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird dann abermals mit Ammoniakflüssigkeit aufgenommen, die erzielte Lösung filtrirt und zur Krystallisation eingedampft.

b) Aus Gelbbleierz: $PbMoO^4$. Um molybdänsaures Ammonium aus Gelbbleierz darzustellen, behandelt man das fein gepulverte Erz zunächst mit kalter, verdünnter Salzsäure, um die Beimengungen von Eisen, Zink und Kalk zu entfernen, und zersetzt alsdann, nach deren Entfernung, dasselbe durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure. Die Masse wird hierauf zur Trockne eingedampft, der Rückstand zerrieben und mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit ausgezogen, wobei molybdänsaures Ammonium in Lösung geht, während basisches Chlorblei ungelöst zurückbleibt. Nach der Filtration wird schliesslich die auf diese Weise erzielte Lösung zur Krystallisation eingedampft.

c) Aus den Rückständen von der Phosphorsäurebestimmung (vergl. S. 266 und 267). Die sauren Flüssigkeiten (*A*), aus denen die Phosphorsäure durch einen Ueberschuss von molybdänsaurer Ammoniumlösung ausgefällt ist, werden in der Wärme mit soviel phosphorsaurem Natrium versetzt, als dadurch noch ein Niederschlag entsteht. Letzterer ist alsdann nach dem Absetzen zu sammeln, auszuwaschen, in Ammoniakflüssigkeit zu lösen und aus der klaren Flüssigkeit die Phosphorsäure mit Magnesiamixtur (s. S. 266) vollständig auszufällen. Nachdem die Mischung sechs Stunden gestanden hat, filtrire man den aus phosphorsaurem Ammonium-Magnesium bestehenden Niederschlag ab und vereinige das Filtrat mit den entsprechenden, bei der Bestimmung der Phosphorsäure mittelst Molybdänlösung resultirenden Flüssigkeiten (*B*). Letztere sind behufs Regeneration des molybdänsauren Ammoniums gesondert von den gleichzeitig resultirenden sauren Lösungen (*A*) aufzubewahren.

Dampft man diese ammoniakalischen Lösungen, welche neben molybdänsaurem Ammonium noch Chlorammonium und Chlormagnesium enthalten, alsdann im Wasserbade ein, so scheidet sich schon während des Eindampfens, noch mehr beim Erkalten der Flüssigkeit das molybdänsaure Ammonium in krystallinischen Krusten aus. Dieselben sind zu sammeln, mit wenig Wasser abzuspülen und aus verdünnter Ammoniakflüssigkeit umzukrystallisiren.

Eigenschaften. Das in vorstehender Weise bereitete molybdänsaure Ammonium bildet grosse, durchsichtige, farblose oder schwach gelbliche, luftbeständige, sechsseitige Prismen. Erhitzt man die Krystalle bei Luftzutritt, so verlieren sie Wasser und Ammoniak, während als Rückstand schliesslich Molybdänsäureanhydrid verbleibt.

Durch Lösen des gewöhnlichen molybdänsauren Ammoniums in concentrirter Ammoniakflüssigkeit und Versetzen der Flüssigkeit mit Alkohol wird normales molybdänsaures Ammonium: $(NH^4)^2 Mo O^4$, in kleinen, wenig beständigen monoklinen Prismen gefällt.

Die Molybdänsäure und das Molybdänsäureanhydrid besitzen die Fähigkeit, sich mit anderen Säuren zu complicirten Verbindungen zu vereinigen, die selbst wieder den Charakter von Säuren tragen. Die bekannteste und wichtigste dieser Verbindungen ist die Phosphomolybdänsäure.

Phosphomolybdänsäure: $2 H^3PO^4 + 22 MoO^3$.

Acidum phosphomolybdaenicum, Phosphor-Molybdänsäure.

Das Ammoniumsalz der Phosphomolybdänsäure: $[3 (NH^4)^2O + P^2O^5 + 22 MoO^3 + 12 H^2O]$ nach Rammelsberg, scheidet sich als ein gelber, körnig-krystallinischer, in Wasser und in verdünnten Säuren nahezu unlöslicher Niederschlag ab, wenn man zu einer mit überschüssiger Salpetersäure versetzten Lösung von molybdänsaurem Ammonium (s. S. 267) Phosphorsäure oder ein lösliches phosphorsaures Salz fügt und die Mischung einige Zeit auf etwa 50° erwärmt. Behufs vollständiger Abscheidung der Phosphorsäure ist es erforderlich, einen Ueberschuss von molybdänsaurer Ammoniumlösung anzuwenden.

Kocht man das Ammoniumsalz der Phosphomolybdänsäure mit Königswasser, bis das Ammoniak zersetzt ist, so scheidet sich die Phosphomolybdänsäure beim freiwilligen Verdunsten in gelben, in Wasser leicht löslichen, triklinen Prismen aus: $2 H^3PO^4 + 22 MoO^3 + 25 H^2O$. Aus reinem Wasser krystallisirt die Phosphomolybdänsäure mit einem Gehalte von 50 Mol. Wassers: $2 H^3PO^4 + 22 MoO^3 + 50 H^2O$. Die Phosphomolybdänsäure fällt aus stark sauren Lösungen der Kalium-, Ammonium-, Rubidium-, Cäsium- und Thalliumsalze gelbe, in Wasser und in verdünnten Säuren unlösliche phosphomolybdänsaure Salze. Auch die Lösungen organischer Basen, besonders die der Alkaloide (s. zweiten organischen Theil) erleiden hierdurch eine charakteristische Fällung, wogegen Natrium- und Lithiumsalze nicht niedergeschlagen werden.

Die Lösung der Phosphomolybdänsäure oder gewöhnlich die ihres Natriumsalzes in Salpetersäure dient als Reagens auf Alkaloide. Die Bereitung dieses Reagens geschieht in folgender Weise:

Ein beliebiges, auf etwa 50° bis 60° erwärmtes Quantum phosphorsaurer Natriumlösung werde mit soviel von einer mit überschüssiger Salpetersäure versetzten Lösung von molybdänsaurem Ammonium (s. S. 267) gemischt, als dadurch noch ein Niederschlag entsteht. Nach dem Absetzen werde der entstandene, körnig-krystallinische Niederschlag abfiltrirt, ausgewaschen und in möglichst wenig erwärmter kohlensaurer Natriumlösung aufgelöst. Letztere Lösung werde hierauf zur Trockne verdunstet und der Rückstand so lange schwach geglüht, als noch eine Entwickelung von Ammoniak stattfindet. Die schliesslich verbleibende Salzmasse ist in der zehnfachen Menge Wassers zu lösen und mit soviel Salpetersäure zu versetzen, dass der anfänglich entstehende Niederschlag wieder verschwindet.

Eine ähnliche Verbindung, wie mit der Phosphorsäure, liefert die Molybdänsäure auch mit der Arsensäure.

Wolfram, W.

Atomgewicht 184, sechswerthig.

Geschichtliches. Die Wolframsäure ist im Jahre 1781 von Scheele in dem Tungsteine, einem schon längere Zeit zuvor bekannten Minerale, entdeckt worden. Das Wolframmetall wurde 1783 durch die Brüder d'Elhujar aus dem als Wolfram bezeichneten Minerale isolirt. Die Verbindungen des Wolframs erforschte besonders Berzelius.

Vorkommen. Das Wolfram findet sich in der Natur besonders als Wolfram oder Wolframit: $(MnFe)WO^4$, und als Tungstein oder Scheelit: $CaWO^4$. In geringerer Menge kommt das Wolfram vor als Wolframocker: WO^3, als Scheelbleierz: $PbWO^4$, als Reinit: $FeWO^4$, Hübnerit: $MnWO^4$ etc.

Das metallische Wolfram wird durch Reduction des Wolframsäureanhydrids mit Kohle oder mittelst Wasserstoff, bei sehr hoher Temperatur, erhalten. Auch durch Glühen von wolframsaurem Ammonium im Kohletiegel hat man dasselbe bereitet.

Eigenschaften. Das Wolfram bildet sehr harte, spröde, sehr schwer schmelzbare, glänzende, stahlgraue bis zinnweisse, quadratische Blättchen. Das specif. Gewicht desselben beträgt 19,129. Bei gewöhnlicher Temperatur erleidet das Wolfram an der Luft keine Veränderung, bei Rothglühhitze verbrennt es zu Wolframsäureanhydrid: WO^3. Salzsäure und Schwefelsäure greifen das Wolfram nicht an, Salpetersäure und Königswasser führen das Metall in Wolframsäureanhydrid über.

Das Wolframmetall wird gegenwärtig im Grossen dargestellt, und zur Herstellung von Wolframstahl, welcher sich durch grosse Härte und Zähigkeit auszeichnet, verwendet. Letzterer enthält 8 bis 9 Proc. Wolfram und 2 bis 3 Proc. Mangan.

Mit Sauerstoff verbindet sich das Wolfram in zwei Verhältnissen, nämlich WO^2: Wolframdioxyd und WO^3: Wolframtrioxyd oder Wolframsäureanhydrid.

Das Wolframsäureanhydrid: WO^3, pflegt gewöhnlich aus dem Wolframit oder Wolfram dargestellt zu werden. Zu diesem Behufe schmilzt man das fein gepulverte Erz mit einem gleichen Gewichte wasserfreien kohlensauren Natriums und kohlensauren Kaliums, laugt nach dem Erkalten die Schmelze mit Wasser aus und giesst die filtrirte Lösung in siedend heisse, überschüssige, ziemlich concentrirte Salpetersäure. Der hierbei gebildete gelbe Niederschlag ist zu sammeln, auszuwaschen und nach dem Trocknen zu glühen.

Das Wolframsäureanhydrid bildet ein gelbes, im Gebläsefeuer schmelzbares, nicht flüchtiges Pulver, welches bei jedesmaligem Erhitzen sich dunkelorange färbt. Am Lichte färbt sich das Wolframsäureanhydrid grünlich. In Wasser und in Säuren ist das Wolframsäureanhydrid unlöslich, dagegen wird es von Kali- oder Natronlauge, unter Bildung von wolframsauren Salzen, leicht gelöst. Aus der kalten Lösung der wolframsauren Salze scheidet sich auf Zusatz von Säuren ein weisser, in überschüssiger Säure unlöslicher (Unterschied von der Molybdänsäure) Niederschlag von Wolframsäure aus, welche an der Luft getrocknet der Formel $H^2WO^4 + H^2O$, über Schwefelsäure getrocknet der Formel H^2WO^4, entspricht.

Behandelt man das Wolframsäureanhydrid oder die aus einem wolframsauren Alkali durch eine Säure abgeschiedene Wolframsäure mit Zink und Salzsäure, so entsteht eine intensive Blaufärbung, welche allmälig in Braun übergeht. Schwefelwasserstoff fällt die saure Lösung der Wolframverbindungen nicht, vermischt man aber die Lösung eines wolframsauren Alkalis mit Schwefelammonium und darauf mit Salzsäure, so scheidet sich braunes, in Schwefelammonium lösliches Schwefelwolfram: WS^3, ab. Die über dem Niederschlage befindliche Flüssigkeit zeigt meist eine blaue Farbe.

Zinnchlorür bewirkt in der Lösung der wolframsauren Alkalien einen gelben Niederschlag, der nach dem Ansäuern mit Salzsäure und Erhitzen sich schön blau färbt.

Die Verbindungen des Wolframs ertheilen der Phosphorsalzperle in der inneren, reducirenden Löthrohrflamme, besonders auf Zusatz von etwas metallischem Zinn, eine tiefblaue Farbe, welche in der äusseren, oxydirenden Löthrohrflamme wieder verschwindet. Bei Anwesenheit von Eisen zeigt die Perle eine blutrothe Färbung, die jedoch auf Zusatz von etwas metallischem Zinn ebenfalls in Blau übergeht. Die Boraxperle erleidet durch die Verbindungen des Wolframs in der äusseren Löthrohrflamme keine, in der inneren Löthrohrflamme nur eine gelbe Färbung.

Die wolframsauren Salze: Wolframate, haben ebenso wie die molybdänsauren Salze zum Theil eine sehr complicirte Zusammensetzung. Dieselben leiten sich theilweise von der normalen Wolframsäure: H^2WO^4, theilweise von anhydrischen Wolframsäuren, sogenannten Polywolframsäuren, ab. Aehnlich der Molybdänsäure verbindet sich die Wolframsäure auch mit Säuren zu complicirten, den Charakter einer Säure

tragenden Verbindungen. Derartige Verbindungen sind z. B. die Kieselwolframsäuren und die Phosphowolframsäuren.

Eine Lösung der Phosphowolframsäure hat wie die Phosphomolybdänsäure eine Anwendung als Reagens auf Alkaloide gefunden. Zu letzterem Zwecke versetzt man die Lösung von wolframsaurem Natrium mit etwas officineller Phosphorsäure.

Uran, U.

Atomgewicht 240, sechswerthig.

Geschichtliches. Im Jahre 1789 entdeckte Klaproth in der Pechblende oder dem Uranpecherze ein neues Metall, welches er nach dem von Herschel wenige Jahre vorher entdeckten Planeten Uranus benannte. Der Körper, welcher von Klaproth und den späteren Beobachtern für ein Element gehalten wurde, erwies sich jedoch nach den Untersuchungen von Péligot, der im Jahre 1841 das Element selbst isolirte, nur als Uranoxydul: UO^2.

Vorkommen. Das Uran findet sich in der Natur nicht im gediegenen Zustande. Auch seine Verbindungen gehören zu den seltenen Mineralien. Hauptsächlich kommt das Uran als Oxyduloxyd in der Pechblende oder dem Uranpecherze vor; seltener findet es sich als Zersetzungsproduct des Uranpecherzes, in Gestalt von schwefelsaurem Salz in dem Uranvitriol oder dem Johannit, von phosphorsaurem Salz in dem Uranit oder dem Uranglimmer, von kohlensaurem Salz in dem Voglit und dem Liebigit.

Eigenschaften. Das durch Einwirkung von Kalium oder von Natrium auf Uranchlorür (UCl^4) abgeschiedene metallische Uran bildet ein gräuweisses, eisenähnliches, bei Weissgluth schmelzendes Metall vom specif. Gewichte 18,4. Bei gewöhnlicher Temperatur verändert sich das geschmolzene Uran nicht an der Luft. Bei Rothgluth erleidet es eine Oxydation, indem es zu schwarzem Oxyduloxyd verbrennt. Das Wasser wird selbst bei Siedehitze von dem Uran nicht zerlegt, verdünnte Säuren lösen es dagegen, unter Entwickelung von Wasserstoff, leicht auf.

Das Uran bildet zwei Reihen von Verbindungen, Oxydul- oder Uranoverbindungen und Oxyd- oder Urani- oder Uranylverbindungen. In den Uranoxydul- oder Uranoverbindungen tritt das Uran nur als ein vierwerthiges Element auf, z. B. UO^2 Uranoxydul, UCl^4 Uranchlorür, $U[SO^4]^2$ schwefelsaures Uranoxydul etc., wogegen es in den Oxyd- oder Urani- oder Uranylverbindungen als ein sechswerthiges Element figurirt. Letztere Verbindungen enthalten sämmtlich das zweiwerthige Radical UO^2: Uranyl, z. B. $[UO^2]O$ Uranoxyd, $[UO^2]SO^4$ schwefelsaures Uranoxyd, $[UO^2](NO^3)^2$ salpetersaures Uranoxyd etc.

Mit Sauerstoff vereinigt sich das Uran in zwei Verhältnissen, zu Urandioxyd oder Uranoxydul: UO^2 und Urantrioxyd oder Uranoxyd: UO^3. Ausser diesen beiden Oxyden existirt noch eine Verbindung von der Zusammensetzung $Ur^3O^8 = UO^2 + 2\,UO^3$: Uranoxyduloxyd, welche den Hauptbestandtheil des Uranpecherzes oder der Pechblende bildet.

Dem Uranoxydul: UO^2, entspricht ein Uranhydroxydul: $U(OH)^4$, welches den Charakter einer schwachen Base besitzt und sich in Folge dessen mit Säuren zu den grün gefärbten Uranoxydul- oder Uranosalzen vereinigt. Dieselben besitzen nur eine geringe Beständigkeit und gehen leicht durch Sauerstoffaufnahme in Uranoxydsalze über.

Dem Uranoxyd: $UO^3 = [UO^2]O$, entspricht das Uranhydroxyd oder die sogenannte Uransäure: $[UO^2](OH)^2$. Letztere Verbindung besitzt sowohl den Charakter einer schwachen Säure, indem sie mit starken Basen salzartige Verbindungen: Uranate, liefert, als auch den einer Base, indem sie sich mit Säuren zu den Uranoxyd- oder Urani- oder Uranylsalzen vereinigt.

Die Uranate leiten sich indessen nicht von dem normalen Uranhydroxyde: $[UO^2](OH)^2$, sondern von der anhydrischen Form desselben $H^2U^2O^7 = 2([UO^2](OH)^2) - H^2O$, ab. Ein derartiges Uranat ist z. B. der als Urangelb im Handel befindliche Farbstoff ($Na^2U^2O^7$, Natriumuranat), ebenso das in der Porcellanmalerei verwendete Uranoxydammonium (Ammoniumuranat).

Das Natriumuranat dient zur Herstellung des grünlich-gelben, stark fluorescirenden Uranglases, das Ammoniumuranat zur Erzeugung von Schwarz in der Porcellanmalerei.

Der vorherrschende Charakter des Uranhydroxyds ist der einer Base. Von den Oxydsalzen, welche sich von demselben ableiten, ist das wichtigste das salpetersaure Uranoxyd, welches eine ausgedehnte Verwendung zur maassanalytischen Bestimmung der Phosphorsäure findet (s. S. 267).

Salpetersaures Uranoxyd: $[UO^2](NO^3)^2 + 6\,H^2O$.

Syn.: *Uranum nitricum*, salpetersaures Uranyl, Uraninitrat.

Darstellung. Um aus dem Uranpecherze, welches ausser Uranoxyduloxyd noch kleinere oder grössere Mengen von Blei, Kupfer, Wismuth, Arsen, Eisen, Mangan, Zink, Kalk etc. enthält, salpetersaures Uranoxyd darzustellen, löst man das fein gepulverte Erz in Salpetersäure auf, befreit die erzielte Lösung durch Eindampfen möglichst von der überschüssigen Salpetersäure und sättigt dieselbe, nach genügender Verdünnung mit Wasser, bei 60^0 bis 70^0 mit Schwefelwasserstoff. Nachdem die Flüssigkeit, behufs vollständiger Abscheidung des Arsens, 24 Stunden an einem mässig warmen Orte (30^0 bis 40^0) gestanden hat, filtrirt man den entstandenen Niederschlag, welcher das Blei, Kupfer, Wismuth, Arsen etc. als Schwefelverbindungen enthält, ab und dampft die klare Lösung auf ein kleines Volum ein. Hierauf wird die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt, mit etwas Salpetersäure versetzt, um das vorhandene Eisenoxydulsalz

in Eisenoxydsalz überzuführen, und schliesslich mit Ammoniak im geringen Ueberschusse gefällt. Der auf diese Weise erhaltene dunkelgelbe Niederschlag, welcher neben Ammoniumuranat und Eisenhydroxyd nur noch geringe Mengen anderer Verunreinigungen enthält, ist abzufiltriren, auszuwaschen und mit einer Lösung von kohlensaurem Ammonium so lange unter häufigem Umschwenken zu digeriren, bis alles Uran gelöst ist und der verbleibende Rückstand die rein rothbraune Farbe des Eisenhydroxyds angenommen hat. Behufs weiterer Entfernung kleiner Beimengungen von Zink, Mangan etc. werde die gelbe Lösung von dem Eisenniederschlage abfiltrirt und tropfenweise so lange mit Schwefelammonium versetzt, als dadurch noch eine Fällung bewirkt wird. Da Uran in einer Lösung von kohlensaurem Ammonium durch Schwefelammonium nicht gefällt wird, so werden durch letzteres Reagens nur Mangan, Zink und die letzten Spuren von Eisen abgeschieden. Der durch Schwefelammonium entstandene Niederschlag werde sogleich abfiltrirt und das Filtrat alsdann so lange in offener Schale gekocht, als noch eine weitere Abscheidung von unlöslichem kohlensaurem Uranoxyd-Ammonium stattfindet. Letzteres ist zu sammeln, mit Wasser auszuwaschen, zu trocknen und zu glühen, wobei schliesslich reines Uranoxyduloxyd zurückbleibt, welches durch Auflösen in Salpetersäure und Eindampfen der Lösung wieder in salpetersaures Uranoxyd übergeführt werden kann.

Um aus dem phosphorsauren Uranoxyd, welches bei der maassanalytischen Bestimmung der Phosphorsäure mittelst Uranlösung gebildet wird (s. S. 267), wieder salpetersaures Salz zu gewinnen, verfährt man nach W. Heintz in folgender Weise:

Die betreffenden Niederschläge von phosphorsaurem Uranoxyd werden gesammelt, mit Wasser gut ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Man löst sie alsdann in überschüssiger Salpetersäure auf, wägt halb so viel reines Zinn ab, als man von dem phosphorsauren Uranoxyd in Arbeit genommen hat, und fügt etwa $^9/_{10}$ davon zu jener Lösung hinzu. Man erhitzt bis das Zinn verschwunden und in Zinnoxyd umgewandelt ist. Hierauf prüft man in einer Probe der filtrirten Flüssigkeit, ob der durch Ammoniak in derselben hervorgerufene Niederschlag sich vollständig in Essigsäure löst oder nicht. Sollte noch keine vollständige Lösung eintreten, so fügt man noch etwas von dem restirenden Zinn zu der sauren Mischung, und erhitzt von Neuem. Diese Operationen setzt man fort, bis eine Probe der Flüssigkeit jener Anforderung genügt, oder bis die ganze Menge des abgewogenen Zinns verbraucht ist.

Der durch den Zusatz von Zinn in der sauren Flüssigkeit gebildete Niederschlag enthält alle Phosphorsäure als phosphorsaures Zinn, dagegen kein Uran oder doch nur sehr kleine Mengen davon. Man verdünnt die Lösung mit Wasser, filtrirt und wäscht den Zinnniederschlag aus. Zur Fällung einer Spur gelösten Zinns leitet man nach dem Verdampfen der überschüssigen Salpetersäure Schwefelwasserstoff in die mit Wasser verdünnte Lösung, filtrirt nach dem Absetzen des Schwefelzinns nochmals und dampft das Filtrat zur Krystallisation ein. Man erhält auf diese Weise dann reines salpetersaures Uranoxyd.

Eigenschaften. Das salpetersaure Uranoxyd bildet grünlich-gelbe, fluorescirende, rhombische Prismen, welche leicht in Wasser, Alkohol und auch in Aether löslich sind. Beim Erhitzen schmelzen die Krystalle zunächst in ihrem Krystallwasser und liefern allmälig ein basisches Salz. Erhitzt man das salpetersaure Uranoxyd so lange gelinde, als noch saure Dämpfe entweichen, so wird Uranhydroxyd: $[UO^2](OH)^2$, gebildet,

welches nach dem Ausziehen des gleichzeitig entstehenden basischen Uranoxydnitrats mit Wasser als ein gelbes, amorphes Pulver zurückbleibt. Durch stärkeres Erhitzen geht das salpetersaure Uranoxyd zunächst in rothgelbes Uranoxyd: $[UO^2]O$ und schliesslich in dunkelgrünes Uranoxyduloxyd: U^3O^8, über.

Die Uranoxydsalze zeichnen sich sämmtlich durch eine gelbe Farbe aus, wogegen, wie bereits erwähnt, die Uranoxydulsalze grün gefärbt sind.

Schwefelwasserstoff verursacht in den Lösungen der Uransalze keine Fällung, wogegen Schwefelammonium ein leicht zersetzbares, braunschwarzes Uranoxysulfid: $[UO^2]S$, abscheidet. Letztere Verbindung setzt sich nur langsam ab und geht bei Luftzutritt leicht in Uranhydroxyd: $[UO^2](OH)^2$, über. In verdünnten Säuren und in kohlensaurer Ammoniumlösung ist das Uranoxysulfid leicht löslich. Bei Gegenwart von kohlensaurem Ammonium werden daher die Uransalze durch Schwefelammonium nicht gefällt. Bleibt der durch Schwefelammonium erzeugte braunschwarze Niederschlag längere Zeit mit überschüssigem Schwefelammonium in Berührung, so wird er krystallinisch und nimmt eine rothe Farbe an.

Aetzende Alkalien, ebenso Ammoniak, fällen aus den Uranoxydsalzen gelbes Alkaliuranat, welches in einem Ueberschusse des Fällungsmittels unlöslich ist.

Kohlensaures Ammonium, sowie saures kohlensaures Kalium und Natrium scheiden gelbes kohlensaures Uranoxyd-Alkali ab, welches im Ueberschusse der Fällungsmittel leicht löslich ist.

Ferrocyankalium ruft in den Uranoxydsalzen eine tief rothbraune Fällung von Ferrocyanuran hervor. Von Phosphorsalz und von Borax werden die Uranverbindungen in der äusseren, oxydirenden Flamme zu gelben, nach dem Erkalten gelbgrünen, in der inneren, reducirenden Flamme zu grünen Perlen gelöst.

Gruppe des Kupfers.

Die Gruppe des Kupfers umfasst zwei zweiwerthige, in ihrem chemischen Verhalten einander sehr ähnliche Elemente, das Kupfer: Cu, und das Quecksilber: Hg.

Kupfer, Cu.

Atomgewicht 63,2, zweiwerthig.

Geschichtliches. Das Kupfer — *Cuprum* — ist seit den ältesten Zeiten im gediegenen Zustande bekannt und zur Herstellung von Waffen, Werkzeugen und von Legirungen verwendet. Die Bezeichnung Kupfer ist von der Insel Cypern, der Hauptbezugsquelle des Alterthums, abgeleitet, indem man das reine Metall als *Aes cyprium*, später einfach *Cyprium* benannte, woraus schliesslich *Cuprum* gebildet wurde.

Vorkommen. Das Kupfer findet sich im gediegenen Zustande in mächtigen Massen besonders am Lake superior in Nordamerika. Auch in Chile, in Bolivia, in Australien, in Spanien, im Erzgebirge, in Ungarn, im Ural, in Sibirien, sowie noch an verschiedenen anderen Orten ist das Kupfer im metallischen Zustande in grösserer oder geringerer Reinheit gefunden worden. In Verbindung mit Sauerstoff kommt das Kupfer als Rothkupfererz: Cu^2O, und als Schwarzkupfererz: CuO, vor; in Verbindung mit Schwefel als Kupferglanz: Cu^2S, und als Kupferindig: CuS. In Verbindung mit anderen Schwefelmetallen tritt das Kupfer im Kupferkies: $Cu^2S + Fe^2S^3$, im Buntkupfererz: $3Cu^2S + Fe^2S^3$, im Bournonit, in den Fahlerzen und noch in vielen anderen Mineralien auf. Von den Kupfersalzen, welche sich in der Natur vorfinden, sind die wichtigsten der Kupferlasur: $2CuCO^3 + Cu(OH)^2$, und der Malachit: $CuCO^3 + Cu(OH)^2$.

Darstellung. Die hüttenmännische Gewinnung des Kupfers ist je nach der Natur der verwendeten Kupfererze eine sehr verschiedene.

a. Aus oxydischen Erzen. Am einfachsten gestaltet sich die Gewinnungsweise des Kupfers aus den oxydischen Erzen, dem Rothkupfererz, dem Kupferlasur und dem Malachit, indem man diese Erze einfach mit Kohle, zuweilen auch mit Kohle und Zuschlag (leicht schmelzbaren Materialien, wie Quarz, Silicaten, Flussspath etc.) in Schachtöfen zusammenschmilzt. Es resultirt hierbei Schwarzkupfer, welches alsdann noch einer weiteren Reinigung unterworfen wird (s. unten).

Die Kupfermenge, welche aus oxydischen Erzen gewonnen wird, ist im Vergleiche mit den Quantitäten, die die schwefelhaltigen Erze liefern, verhältnissmässig nur eine geringe.

b. Aus schwefelhaltigen Erzen. Bei Weitem schwieriger und complicirter als aus den oxydischen Erzen ist die Gewinnung des Kupfers aus den schwefelhaltigen Mineralien, hauptsächlich dem Kupferkies und dem Kupferschiefer, einem thonartigen Gesteine, welches kleinere und grössere Mengen von Kupferkies, Buntkupfererz und anderen Kupferverbindungen neben Schwefelkies, Zinkblende, Schwefelsilber etc. enthält.

Letztere Erze werden zunächst geröstet (bei Luftzutritt erhitzt), um dieselben aufzulockern und von Wasser, Schwefel, Arsen und Antimon zum grössten Theile zu befreien. Das in den Erzen vorhandene Schwefeleisen wird hierbei der Hauptmenge nach in Eisenoxyd verwandelt, während das Schwefelkupfer

nur sehr unvollständig oxydirt wird. Schmilzt man nach dem Rösten die Masse mit kieselsäurehaltigem Zuschlage und Schlacken von der unten beschriebenen Schwarzkupferarbeit (Schwarzkupferschlacken) in Schachtöfen zusammen, so geht der grösste Theil des Eisens, nicht aber das Kupfer, in die Schlacke hinein. Diese Erscheinung basirt einestheils auf dem Umstande, dass das bei dem Röstprocesse gebildete Kupferoxyd sich mit dem noch unzersetzt gebliebenen Schwefeleisen zu Schwefelkupfer und Eisenoxydul umsetzt:

$$CuO : FeS = CuS + FeO,$$

anderentheils, dass von der Schlacke keine Schwefelmetalle, sondern nur oxydische Verbindungen aufgenommen werden. Bei diesem Schmelzprocesse sammelt sich unter der Schlacke (Rohschlacke) eine schwarze geschmolzene Masse: der Kupferstein, an, welcher als wesentlichen Bestandtheil Schwefelkupfer neben kleineren oder grösseren Mengen von Schwefeleisen und anderen Körpern enthält. Um diesen Kupferstein, welcher etwa 32 bis 35 Proc. Kupfer enthält, von Schwefel zu befreien und die Menge des darin enthaltenen Kupfers zu vermehren, wird derselbe von Neuem geröstet und abermals in einem Schachtofen mit einem Zusatze von Rohschlacke geschmolzen. Letzterer Process wird als Spur- oder Concentrationsarbeit bezeichnet, die dabei resultirende geschmolzene Kupfermasse pflegt Spur- oder Concentrationsstein genannt zu werden. Der Spur- oder Concentrationsstein enthält etwa 60 bis 65 Proc. Kupfer neben Schwefelverbindungen des Eisens, des Bleis, des Zinks, des Kobalts, des Nickels und häufig auch des Silbers.

Sind die Spur- oder Concentrationssteine silberhaltig, so werden sie vor der weiteren Verarbeitung davon befreit. Letzteres geschieht meist nach dem Verfahren von Ziervogel. Zu diesem Behufe wird der fein gemahlene Spurstein abermals geröstet und alsdann das hierbei, neben etwas schwefelsaurem Kupfer, gebildete schwefelsaure Silber mit heissem Wasser extrahirt. Aus der auf diese Weise erzielten Lösung wird das Silber durch metallisches Kupfer abgeschieden. Als Nebenproduct wird aus den entsilberten Lösungen schwefelsaures Kupfer gewonnen.

Der nach der Extraction des Silbers verbliebene Rückstand, welcher im Wesentlichen Oxyde des Kupfers und Eisens neben Schwefelkupfer enthält, wird zur weiteren Verarbeitung auf Kupfer getrocknet und nochmals mit Rohschlacke zusammengeschmolzen, wobei das vorhandene Kupferoxyd mit dem Schwefelkupfer unter Bildung von Schwefligsäureanhydrid und metallischem Kupfer in Wechselwirkung tritt:

$$2\,CuO + Cu^2S = 4\,Cu + SO^2.$$

Das auf diese Weise gewonnene Product, welches 90 bis 95 Proc. Metall neben kleinen Mengen von Schwefelkupfer und wenig Eisen, Blei, Zink, Kobalt, Nickel enthält, wird als Roh- oder Schwarzkupfer bezeichnet.

Um das Schwarzkupfer von jenen Beimengungen zu befreien, wird dasselbe in Flammenöfen mittelst eines Gebläses geschmolzen. Hierdurch wird aller Schwefel in Gestalt von Schwefligsäureanhydrid entfernt, während die noch vorhandenen fremden Metalle theils in Oxyde, theils in Silicate (durch die Kieselsäure der Heerdmasse) verwandelt werden und so von der Oberfläche des geschmolzenen Metalles leicht entfernt werden können. Bei dieser Operation, welche als das Garmachen des Kupfers bezeichnet wird, nimmt jedoch das geschmolzene Metall etwas Kupferoxydul, gebildet durch theilweise Oxydation desselben, auf. Letzteres pflegt durch Zusatz von etwas Holzkohlenpulver oder durch Umrühren des geschmolzenen Metalles mit einer Stange von frischem Birkenholze entfernt zu werden. Letztere Operation, als deren Endproduct das

raffinirte Kupfer oder reines Raffinadekupfer resultirt, wird als das Schäumen oder Polen des Kupfers bezeichnet.

Als Rosetten- oder Scheibenkupfer bezeichnet man die dünnen, scheibenförmig erstarrten Metallmassen, welche sich durch Aufspritzen von Wasser auf die Oberfläche des etwas abgekühlten, geschmolzenen Kupfers bilden und von demselben nach und nach abgenommen werden können.

c. Auf nassem, hydrometallurgischem Wege. Die Methode der Abscheidung des Kupfers aus Lösungen: Cementation, beruht auf der Fällbarkeit desselben durch metallisches Eisen. Derartige, meist schwefelsaures Kupfer enthaltende Lösungen kommen theils fertig gebildet als Gruben- oder Cementwässer vor, theils werden dieselben künstlich erzeugt durch Behandeln von kupferarmen oxydirten Erzen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure, oder auch durch wiederholtes Rösten schwefelhaltiger Kupfererze und Extrahiren des dabei gebildeten schwefelsauren Kupfers.

Chemisch reines Kupfer wird erhalten durch Erhitzen von chemisch reinem Kupferoxyd in einem Strome von Kohlenoxydgas und Erkaltenlassen des reducirten Metalles in einem Strome desselben Gases. Auch durch Elektrolyse der wässerigen Lösung von reinem Kupfervitriol mittelst Platinelektroden lässt sich chemisch reines Kupfer gewinnen.

Um das Kupfer in sehr feiner Vertheilung, in Gestalt eines matten, rothen Pulvers, zu erhalten, erwärmt man reine Kupfervitriollösung mit reinem metallischem Zink.

Eigenschaften. Das metallische Kupfer ist ein hartes, stark glänzendes, sehr dehnbares Metall von eigenthümlich gelbrother Farbe. Das specifische Gewicht desselben beträgt 8,94. Es schmilzt bei einer Temperatur von 1200° bis 1300° und zeigt im geschmolzenen Zustande eine blaugrüne Farbe. Das flüssige Kupfer besitzt die Fähigkeit, verschiedene Gase zu absorbiren, welche beim Erkalten wieder unter Zischen und Spritzen entweichen — Spratzen des Kupfers. Das natürlich vorkommende, zuweilen auch das hüttenmännisch gewonnene Kupfer, findet sich in Krystallen des regulären Systems (Würfel oder Octaëder). Obschon das Kupfer eine beträchtliche Härte besitzt, so zeichnet es sich doch auch gleichzeitig durch eine grosse Dehnbarkeit aus, vermöge derer es sich zu feinen Blättchen auswalzen und zu dünnem Drahte ausziehen lässt. Der Bruch des Metalles ist ein hakiger, nach dem Schmieden jedoch mehr ein sehniger.

An trockener Luft erleidet das metallische Kupfer keine Veränderung; an feuchter Luft bedeckt es sich allmälig mit einer grünen Schicht von basisch kohlensaurem Kupfer. Jener Ueberzug: Kupferrost, welcher fälschlicherweise gewöhnlich als Grünspan bezeichnet wird (der eigentliche Grünspan besteht aus basisch essigsaurem Kupfer), bildet sich schneller, wenn man das Kupfer mit Wasser befeuchtet. Das Wasser selbst erleidet dabei keine Zersetzung, indem selbst bei Weissgluth kaum eine Zerlegung desselben stattfindet. Wird das Kupfer an der Luft oder im Sauerstoffe erhitzt, so bedeckt es sich mit einer schwarzen Schicht von Kupferoxyd, welche beim Hämmern in Blättern abspringt und daher als Kupferhammerschlag bezeichnet wird. Letzterer enthält ausser

Kupferoxyd immer noch etwas metallisches Kupfer und etwas Kupferoxydul.

Bei Luftabschluss ist das Kupfer in verdünnter Salzsäure und in verdünnter Schwefelsäure ganz unlöslich, wogegen es bei Luftzutritt oder in Berührung mit anderen Metallen, wie z. B. Platin, schon in der Kälte allmälig gelöst wird. Auch andere schwache Säuren, wie z. B. Essigsäure, Kohlensäure, greifen das Kupfer bei Gegenwart von Luft an. Ebenso wirkt Ammoniak, sowie die Lösung von Chlornatrium und von anderen Salzen bei hinreichendem Luftzutritte corrodirend auf metallisches Kupfer ein.

Heisse concentrirte Schwefelsäure löst das Kupfer unter Entwickelung von Schwefligsäureanhydrid und Bildung von schwefelsaurem Kupfer auf:

$$Cu + 2H^2SO^4 = CuSO^4 + SO^2 + 2H^2O.$$

Leichter noch als durch Schwefelsäure wird das Kupfer durch Salpetersäure unter Entwickelung von Stickoxyd und Bildung von salpetersaurem Kupfer gelöst:

$$3Cu + 8HNO^3 = 3Cu(NO^3)^2 + 4H^2O + 2NO.$$

Das Kupfer bildet zwei Reihen von Verbindungen, in denen es als ein zweiwerthiges Element auftritt. In den Oxyd- oder Cupriverbindungen ist nur ein Atom des zweiwerthigen Elementes enthalten, wogegen in den Oxydul- oder Cuproverbindungen zwei Atome Kupfer in Gestalt einer zweiwerthigen Gruppe auftreten. In letzterer sind von den vier Affinitätseinheiten der beiden zweiwerthigen Kupferatome zwei durch gegenseitige Sättigung befriedigt. Die Constitution der beiden Reihen von Kupferverbindungen lässt sich daher in nachstehender Weise veranschaulichen:

Oxyd- oder Cupriverbindungen:	Oxydul- oder Cuproverbindungen:
Cu = O	Cu\ / Cu >O (Cu—Cu)
Kupferoxyd	Kupferoxydul
Cu<—Cl / —Cl	Cu—Cl / Cu—Cl (Cu—Cu)
Kupferchlorid	Kupferchlorür

Die Salze des Kupfers sind im wasserfreien Zustande weiss, im wasserhaltigen grün oder blau gefärbt. Dieselben wirken als Gifte. In Wasser sind die Kupfersalze nur zum Theil löslich, die darin unlöslichen werden von freien Säuren, von Ammoniakflüssigkeit und von kohlensaurer Ammoniumlösung gelöst. Die in Wasser löslichen Kupfersalze besitzen saure Reaction und einen unangenehmen, metallischen Geschmack.

Erkennung. Die Verbindungen des Kupfers kennzeichnen sich zunächst durch die intensiv blaue Farbe, mit welcher sie von Ammoniakflüssigkeit und von kohlensaurer Ammoniumlösung aufgelöst werden.

Sie zeigen ferner folgende gemeinsame Merkmale: Schmilzt man eine Kupferverbindung gemengt mit Soda auf Kohle in der inneren, reducirenden Löthrohrflamme, so bilden sich kupferrothe Metallflitter oder Metallkörner, von denen sich selbst sehr kleine Mengen noch auffinden lassen, wenn man die Schmelze zerreibt und mit Wasser aufweicht.

Die Phosphorsalzperle wird durch Kupferverbindungen in der äusseren, oxydirenden Löthrohrflamme schön grün gefärbt. In der inneren, reducirenden Löthrohrflamme wird die Perle undurchsichtig und nimmt eine rothbraune Farbe an von ausgeschiedenem metallischem Kupfer. Die Ausscheidung von Kupfer wird durch Zusatz von etwas metallischem Zinn gefördert. Fügt man der grün gefärbten Phosphorsalzperle etwas Chlornatrium zu, so erscheint die äussere Löthrohrflamme schön blau gefärbt. Die Boraxperle nimmt durch Zusatz einer Kupferverbindung in der äusseren, oxydirenden Löthrohrflamme eine grüne, beim Erkalten blau werdende Färbung an, welche in der inneren, reducirenden Löthrohrflamme ebenfalls wieder verschwindet, indem die Perle sich braunroth von reducirtem Kupfer färbt.

Die Lösungen der Kupferverbindungen werden durch Schwefelwasserstoff sowohl in saurer, als auch in alkalischer Lösung (Schwefelammonium) als schwarzes Kupfersulfid: CuS, gefällt, welches in Salzsäure, in Schwefelkalium und in Schwefelnatrium unlöslich ist. Von Schwefelammonium, besonders von gelbem, wird es in kleiner Menge als Kupfersulfid-Schwefelammonium: $2\,CuS + (NH^4)^2S^5$, gelöst. Heisse Salpetersäure löst das Schwefelkupfer als salpetersaures Salz: $Cu(NO^3)^2$; Cyankalium verwandelt es in lösliches, farbloses Kupfercyanid-Cyankalium: $Cu(CN)^2 + 2\,KCN$.

Kalium- und Natriumhydroxyd scheiden aus den Lösungen der Kupfersalze blaues Kupferhydroxyd: $Cu(OH)^2$, ab, welches in einem Ueberschusse des Fällungsmittels unlöslich ist, sich aber leicht in Ammoniak löst. Die Gegenwart von Zucker, Weinsäure und noch verschiedenen anderen organischen Verbindungen verhindert die Fällung. Kocht man den blauen Niederschlag von Kupferhydroxyd mit überschüssigem Alkali, so geht er unter Wasserabgabe in schwarzes Kupferoxyd: $3\,CuO + H^2O$, über. Kohlensaures Kalium und kohlensaures Natrium scheiden aus den Lösungen der Kupfersalze blaues basisch kohlensaures Kupfer ab. Ammoniakflüssigkeit fällt anfänglich grünlich-blaues basisches Salz, welches sich in einem Ueberschusse des Fällungsmittels, selbst bei Anwesenheit von sehr kleinen Kupfermengen, mit intensiv lasurblauer Farbe wieder löst. Kohlensaure Ammoniumlösung verhält sich ähnlich.

Fügt man zu einer neutralen oder schwach sauren Lösung eines Kupfersalzes Cyankalium, so entsteht ein gelbgrüner Niederschlag von Kupfercyanürcyanid: $Cu^3(CN)^4$, welcher sich in einem Ueberschusse von Cyankalium zu farblosem Kupfercyanid-Cyankalium: $Cu(CN)^2 + 2\,KCN$, löst. Aus letzterer Lösung ist das Kupfer durch Schwefelwasserstoff nicht fällbar.

Ferrocyankalium fällt aus Kupfersalzlösungen braunrothes Ferrocyankupfer: $Cu^2Fe(CN)^6$, welches unlöslich in Salzsäure, leicht löslich in Ammoniakflüssigkeit ist.

Metallisches Eisen und Zink scheiden das Kupfer aus seinen Lösungen, bei Gegenwart von freier Salzsäure, als Metall ab.

Handelt es sich um den Nachweis von Kupfer bei Gegenwart von organischen Substanzen — in toxicologischen Fällen —, so wird man die zu prüfende Masse entweder einäschern und den Rückstand mit Salzsäure und etwas chlorsaurem Kalium extrahiren, oder man wird dieselbe im zerkleinerten Zustande mittelst Salzsäure und chlorsaurem Kalium oxydiren (siehe S. 287). Die auf die eine oder die andere Weise erhaltene klare, nicht zu saure Lösung sättigt man, nach genügender Verdünnung, mit Schwefelwasserstoffgas, filtrirt den nach 24stündigem Stehen entstandenen Niederschlag ab und wäscht denselben mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser aus. Hierauf werde der Niederschlag in verdünnter Salpetersäure gelöst und die erzielte Lösung im Wasserbade zur Trockne verdunstet. Bei Anwesenheit von Kupfer hinterbleibt hierbei ein mehr oder minder blau gefärbter Rückstand von salpetersaurem Kupfer, welcher nach dem Aufweichen mit wenig Wasser zum weiteren Nachweise Verwendung findet. Letzterer geschieht am geeignetsten in folgender Weise:

a. In eine kleine Probe der schwach sauren, kupferhaltigen Lösung werde ein blanker Eisendraht eingetaucht. Bei Anwesenheit von Kupfer überzieht sich derselbe nach kürzerer oder längerer Zeit mit einer rothbraunen Schicht von metallischem Kupfer.

b. Eine kleine Menge der zu prüfenden, schwach sauren Flüssigkeit werde in ein Platinschälchen (Tiegeldeckel) gebracht und alsdann in dieselbe ein Körnchen metallisches Zink, welches das Platin berühren muss, gelegt. Die Anwesenheit der kleinsten Kupfermengen macht sich alsdann durch einen rothbraunen Ueberzug bemerkbar, welcher sich allmälig auf dem Platin ablagert.

Zur weiteren Erkennung des Kupfers benutze man das im Vorstehenden erörterte Verhalten gegen Ammoniak- und Ferrocyankaliumlösung.

Um Kupfer in Flüssigkeiten, wie im Wein, Bier, Essig etc. nachzuweisen, dampfe man dieselben mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure auf ein kleines Volum ein und prüfe letzteres direct wie oben unter a. und b. erörtert ist.

Soll Kupfer in consistenteren Untersuchungsobjecten, z. B. in Extracten, Latwergen, Früchten, Gurken, Bohnen, Brod nachgewiesen werden, so verwandele man dieselben zunächst durch Zerkleinern und Anrühren mit Wasser zu einem homogenen, dünnen Breie, füge alsdann etwas Salzsäure und ein Körnchen chlorsaures Kalium zu und erwärme, bis kein Chlorgeruch mehr wahrzunehmen ist. Die auf diese Weise resultirende Masse prüfe man mittelst eines hineingestellten Eisenstabes auf Kupfer, oder man bringe dieselbe in ein Platingefäss und stelle einen Zinkstab hinein. Bei Anwesenheit von Kupfer wird nach kürzerer oder längerer Zeit sich der Eisenstab oder das Platin mit einer rothbraunen Schicht von metallischem Kupfer bekleiden.

Quantitative Bestimmung. Die zweckmässigste Bestimmungsmethode des Kupfers ist die, dass man dasselbe durch Schwefelwasserstoff aus nicht zu stark saurer Lösung in Gestalt von Kupfersulfid: CuS, abscheidet, letzteres durch Reduction im Wasserstoffstrome in Kupfersulfür: Cu^2S, überführt und als solches zur Wägung bringt. Der durch Schwefelwasserstoff erzeugte Niederschlag ist wegen der leichten Oxydirbarkeit bei möglichstem Luftabschlusse zu filtriren und mit Schwefelwasserstoff enthaltendem Wasser auszuwaschen. Nach

dem Trocknen des Niederschlages verbrennt man das Filter und glüht den Niederschlag mit der Asche, nach Zusatz von etwas Schwefelpulver, im Wasserstoffstrome (s. S. 201), lässt das Schwefelkupfer darin erkalten, wägt dasselbe und wiederholt die Operation bis zum constanten Gewichte. Der aus Kupfersulfür: Cu^2S, bestehende Rückstand ist nach dem Ansatze:

$$\underset{(158,4)}{Cu^2S} : \underset{(126,4)}{2\,Cu} = \text{gefundene Menge } Cu^2S : x,$$

auf Kupfer zu berechnen.

Weniger genau als vorstehende Bestimmungsmethode ist die Wägung des Kupfers als Kupferoxyd: CuO. Um das Kupfer als Kupferoxyd zu bestimmen, wird die verdünnte Kupferlösung in einer Porcellan- oder besser in einer Silber- oder Platinschale vorsichtig bis zum Kochen erhitzt und alsdann mit reiner, verdünnter Natronlauge in geringem Ueberschusse versetzt. Da der so erhaltene schwarze Niederschlag von Kupferoxyd nur schwierig durch Auswaschen von Alkalisalz vollständig befreit werden kann, so ist derselbe nach dem Absetzen und Abfiltriren der klaren Flüssigkeit zunächst wiederholt mit Wasser auszukochen, erst dann auf das Filter zu bringen und schliesslich noch mit heissem Wasser anhaltend auszuwaschen. Nach dem Trocknen werde der Niederschlag, geschützt vor der Einwirkung reducirender Gase, stark geglüht und als Kupferoxyd: CuO, gewogen.

Prüfung des Kupfers. Das metallische Kupfer findet sich im Handel als raffinirtes Kupfer in grosser Reinheit, indem darin gewöhnlich nur wenig mehr als 0,5 Proc. anderer Metalle, wie Nickel, Eisen, Blei, Silber, enthalten sind. Zuweilen ist das Kupfer jedoch durch Arsen verunreinigt und ist es daher in gewissen Fällen von Wichtigkeit, sich von der An- oder Abwesenheit desselben zu überzeugen. Zu diesem Behufe verfährt man am besten in folgender Weise:

5 bis 6 g des zu prüfenden Kupfers werden im zerkleinerten Zustande in einem Kölbchen, welches mit einem langen (60 bis 80 cm), absteigenden Rohre versehen ist, mit einem Gemische aus der achtfachen Menge officineller Eisenchloridlösung (*Liquor ferri sesquichlorati*) und der vierfachen Menge officineller Salzsäure (von 25 Proc. HCl) der Destillation unterworfen und das Destillat in einem gut gekühlten Kolben aufgefangen. Die Destillation ist bis auf ein möglichst kleines Volum des Rückstandes fortzusetzen, da das vorhandene Arsen hauptsächlich erst gegen Ende derselben übergeht.

Durch die Einwirkung des Eisenchlorids wird das Kupfer in Lösung übergeführt, während das in demselben vorhandene Arsen sich als Chlorarsen verflüchtigt und in dem Destillate durch Schwefelwasserstoff nachgewiesen werden kann.

Anwendung. Wegen seiner Zähigkeit und Festigkeit hat das metallische Kupfer eine ausgedehnte technische Verwendung gefunden. So z. B. zur Herstellung von Kesseln, Geschirren, Destillirblasen, Röhren, Maschinentheilen, ferner als Material zur Bedachung von Gebäuden, zum Beschlage von Schiffen, zum Prägen von Münzen etc.

Eine fast gleiche technische Wichtigkeit wie das Kupfer selbst besitzen auch die Legirungen desselben mit anderen Metallen. Vermöge seiner Zähigkeit und Dehnbarkeit eignet sich das Kupfer wohl zur Verarbeitung durch Hämmern, dagegen lässt es sich nicht direct zur Herstellung von Gusswaaren benutzen. Wie bereits oben erwähnt, besitzt

das geschmolzene Kupfer die Fähigkeit, Gase zu absorbiren und dieselben beim Erkalten unter Zischen und Spritzen wieder abzugeben. In Folge dessen erhält das gegossene Kupfer eine blasige Beschaffenheit, welche es zur weiteren, directen Verwendung unbrauchbar macht. Diese für den Guss nachtheilige Eigenschaft des Kupfers geht vollständig verloren, wenn dasselbe mit anderen Metallen, namentlich mit Zink und Zinn, zusammengeschmolzen, legirt wird. Die am längsten bekannte und am meisten verwendete Legirung ist das Messing, welches im Wesentlichen aus Kupfer und Zink besteht. Die Mengen, welche von beiden Metallen im Messing enthalten sind, wechseln nach der Farbe der Legirung und nach der Anwendung, welche dieselbe finden soll. Im Allgemeinen ertheilt ein grösserer Gehalt an Zink der Legirung eine hellere, gelbe Farbe, wogegen ein geringerer Zinkgehalt eine dunklere, mehr rothgelbe Färbung hervorruft.

Das gewöhnliche gelbe Messing enthält durchschnittlich 70 Thle. Kupfer auf 30 Thle. Zink. Meist fügt man demselben noch 1 bis 2 Proc. Blei zu, um dasselbe zur Bearbeitung auf der Drehbank geeigneter zu machen. Das rothe Messing (Rothmetall, Similor, Tomback) enthält auf 85 Thle. Kupfer gewöhnlich 15 Thle. Zink.

Eine ähnliche Zusammensetzung wie das Messing haben eine Anzahl anderer Legirungen, welche wegen ihrer mehr oder minder goldähnlichen Farbe unter verschiedenen Namen zur Anwendung gelangt sind. Solche Legirungen, welche ebenfalls aus Kupfer und Zink in wechselnden Mengenverhältnissen bestehen, sind z. B.: Unächtes Blattgold, Mannheimer Gold, Oreïde, mosaisches Gold, Mosaikgold, Prinzmetall, Pinchbak etc. Auch das Aich- oder Sterrometall (60,2 Thle. Kupfer, 38,1 Thle. Zink, 1,6 Thle. Eisen), das Yellow-Metall (60 Thle. Kupfer, 40 Thle. Zink), ebenso das zu Schiffsbeschlägen verwendete Muntzmetall und das Talmigold (vergoldeter Tomback) gehören ihrer Zusammensetzung nach zu den Messingarten. Dasselbe gilt von den sogenannten Bronzefarben (Staubbronze oder gepulverte Bronze), welche zum Bronziren von Gyps-, Holz- und Metallgegenständen, sowie zu mancherlei anderen Zwecken benutzt werden.

Die unter den Namen Weissmessing, Bathmetall oder Platine vorkommende Metalllegirung enthält 55 Thle. Kupfer und 45 Thle. Zink. Eine ebenso weisse Farbe wie jene Legirung besitzt ein Metallgemisch aus 70 Thln. Zink und 30 Thln. Kupfer.

Von gleicher Wichtigkeit wie das Messing ist die Bronze, welche aus einer Legirung von Kupfer und Zinn oder einer Legirung von Kupfer, Zinn und Zink besteht. Aehnliche Zusammensetzung hat das Lagermetall.

Die wichtigsten Arten der Bronze sind das Glockenmetall, das Kanonenmetall und die Kunstbronze.

Das Glockenmetall besteht durchschnittlich aus 78 Thln. Kupfer und aus 22 Thln. Zinn, wogegen das Kanonenmetall gewöhnlich auf 90 Thle. Kupfer nur 9 Thle. Zinn enthält.

Eine ähnliche Zusammensetzung wie das Glockenmetall hat die Legirung, welche zur Herstellung der chinesischen Tam-Tams oder Gong-Gongs, ebenso der Cimbeln und Becken verwendet wird.

Die moderne Kunstbronze, welche zur Herstellung von Monumenten, Büsten, Verzierungen etc. dient, besteht aus einer Legirung von Kupfer, Zinn und Zink in wechselnden Verhältnissen. Meist enthält dieselbe auch etwas Blei. Im Durchschnitt besteht die moderne Bronze aus 86,6 Thln. Kupfer, 6,6 Thln. Zinn, 3,3 Thln. Blei und 3,3 Thln. Zink.

Die antike Bronze enthielt nur Kupfer und Zinn in sehr wechselnden Mengenverhältnissen. In verschiedenen antiken Bronzegegenständen wurde der Kupfergehalt schwankend zwischen 75 und 90 Proc. gefunden.

Die wegen ihrer Härte und Festigkeit besonders geschätzte Phosphorbronze besteht durchschnittlich aus 90 Thln. Kupfer, 9 Thln. Zinn und 0,5 bis 0,75 Thln. Phosphor. Die Manganbronze wird nach Analogie der Phosphorbronze durch Zusatz von 0,5 bis 0,7 Thln. Mangan zur Bronze dargestellt.

Zu den Kupfer-Zinnlegirungen zählt auch das Metall, aus welchem die deutschen Scheidemünzen (1- und 2-Pfennigstücke) geprägt sind. Dasselbe besteht aus 95 Thln. Kupfer, 1 Thl. Zink und 4 Thln. Zinn.

Das Metall, aus welchem die Metallspiegel gefertigt werden (Spiegelmetall), enthält neben 30 bis 35 Proc. Kupfer, nur Zinn und kleine Mengen von Arsen.

Eine Legirung aus 68,5 Thln. Kupfer und 31,5 Thln. Zinn besitzt im polirten Zustande eine rein weisse Farbe. Eine weitere Erhöhung des Zinngehaltes bedingt eine bläulich-weisse, eine Verminderung desselben unter 31,5 Proc. eine gelblich-weisse Färbung.

Galvanoplastik.

Eine weitere ausgedehnte Anwendung hat das metallische Kupfer in der Galvanoplastik gefunden, d. h. zur Nachbildung von plastischen Bildwerken mittelst eines auf galvanischem Wege auf denselben erzeugten Niederschlages von Kupfer.

Unterwirft man eine gesättigte Lösung von Kupfervitriol der Elektrolyse, so findet eine Zerlegung des Kupfersulfats statt, indem sich am negativen Pole metallisches Kupfer in zusammenhängenden Massen ausscheidet, während am positiven Pole, wenn die Elektroden aus Platin bestehen, der Rest SO^4 zur Abscheidung gelangt. Letzterer erleidet indessen hierbei durch Wasser eine Umwandlung in Schwefelsäure und Sauerstoff:

$$SO^4 + H^2O = H^2SO^4 + O.$$

Wendet man an Stelle der positiven Platinelektrode eine Kupferplatte an, so findet keine Entwickelung von Sauerstoff statt, da in dem Maasse, wie an dem negativen Pole Kupfer ausgeschieden wird, die positive Polplatte sich allmälig auflöst.

Bei genügend langer Einwirkung des galvanischen Stromes nimmt die ausgeschiedene Kupfermasse eine solche Dicke an, dass dieselbe von der Form, auf welcher sie sich niederschlug, namentlich wenn letztere etwas eingefettet war, abgelöst werden kann. Die auf diese Weise erhaltene Abbildung zeigt die Erhabenheiten und die Vertiefungen umgekehrt wie die betreffende Form, von welcher sie gewonnen wurde. Soll der Kupferabdruck dem nachzubildenden Gegenstande auch in letzterer Beziehung gleichen, so muss zunächst ein Gyps- oder Guttaperchaabdruck (Matrize) von demselben angefertigt und dieser dann in die Kupferlösung behufs Verkupferung gebracht werden.

Die Form, auf der die Ablagerung von Kupfer stattfinden soll, darf nicht aus einem Metalle bestehen, welches von der Kupferlösung angegriffen wird. Man benutzt daher zu diesem Behufe meist einen Abdruck des nachzubildenden Gegenstandes in Wachs, Gyps oder Guttapercha, der an den nachzubildenden Stellen mit einer leitenden Schicht von Graphit- oder Bronzepulver, womit man denselben bestäubt oder einreibt, versehen wird.

Um galvanoplastische Nachbildungen grösserer Gegenstände herzustellen, wird der mit Graphit- oder Bronzepulver eingeriebene Abguss des nachzubildenden Objectes in eine gesättigte Kupfervitriollösung eingesenkt und mit dem negativen Pole einer galvanischen Batterie, deren positiver Pol durch eine Kupferplatte gebildet wird, in Verbindung gebracht. In dem Maasse, wie sich auf der Form Kupfer niederschlägt, löst sich die kupferne, positive Polplatte auf und behält so die Lösung einen constanten Kupfergehalt.

Sollen Gegenstände, welche aus Zinn, Blei, Zink oder Eisen gefertigt sind, galvanisch verkupfert werden, so benutzt man an Stelle von Kupfervitriollösung als Verkupferungsflüssigkeit eine alkalische Lösung von Kupfercyanür in Cyankalium (1 Thl. Kupfercyanür, bereitet durch Fällung von Kupfervitriollösung mit Cyankalium, Abfiltriren, Auswaschen und vorsichtiges Trocknen des Niederschlages, gelöst in 5 Thln. Cyankalium und 50 Thln. Wasser). Der auf diese Weise erzielte Kupferniederschlag kann durch Einbringen des verkupferten Gegenstandes in Kupfersulfatlösung nach obiger Weise weiter verdickt werden.

Aehnlich wie sich auf galvanischem Wege aus einer Kupfersalzlösung Kupfer abscheiden lässt, lassen sich auch andere Metalle, wie z. B. Nickel, Silber, Gold, ja sogar Metalllegirungen als fest haftende Ueberzüge aus den entsprechenden Metalllösungen abscheiden. Zu letzterem Zwecke sind die zu legirenden Metalle in den erforderlichen Mengenverhältnissen als Salze in gelöstem Zustande zu verwenden. Als positiver Pol dient hierbei eine Platte, welche aus der niederzuschlagenden Metalllegirung hergestellt ist.

Behufs galvanoplastischer Nachbildung kleinerer Gegenstände kann die Zersetzungszelle zugleich als schwache galvanische Kette dienen, indem man als negativen Pol die Form, als positiven Pol eine Zinkplatte

benutzt. Zu diesem Zwecke kann folgender einfacher Apparat Verwendung finden:

Ein cylindrisches gläsernes Gefäss (*A*), welches oben offen, unten mit thierischer Membran verschlossen ist, befestigt man derartig in einem weiteren irdenen oder gläsernen Gefässe (*B*), dass der Boden von (*A*) etwa 5 cm weit von dem Boden von (*B*) entfernt ist. In dem Gefässe (*A*) befindet sich verdünnte Schwefelsäure (1 : 50), in dem Gefässe (*B*) soviel kalt gesättigte Kupfervitriollösung und einige Krystalle Kupfervitriol (damit die Lösung einen constanten Kupfergehalt behalte), dass das Flüssigkeitsniveau in beiden Gefässen annähernd gleich hoch steht. In die verdünnte Schwefelsäure bringt man parallel mit der Membran, dieselbe jedoch nicht berührend, eine amalgamirte Zinkplatte, welche durch einen starken Kupferdraht mit der unter der Membran, in der Kupferlösung, befindlichen Form derartig in leitender Verbindung steht, dass der leitende Graphit- oder Bronzeüberzug sich im Contact mit dem Kupferdrahte befindet. Die mit Graphit eingeriebene Form ist parallel der Membran in möglichst gleichmässiger Entfernung von derselben einzusenken, da die der Membran näheren Stellen sich rascher und stärker mit Kupfer bekleiden, als die entfernteren.

Der Kupferdraht, welcher die Zinkplatte mit der Form in leitende Verbindung setzt, ist, soweit derselbe in die Kupferlösung eintaucht, mit einer isolirenden Schicht von Wachs zu überziehen. Ebenso muss die Form an den Stellen, welche sich nicht mit Kupfer bekleiden sollen, mit einem Wachsüberzuge versehen sein.

Verbindungen des Kupfers.

Mit Wasserstoff vereinigt sich das Kupfer zu einer rothbraunen, pulverigen Verbindung von der Zusammensetzung: Cu^2H^2, welche schon bei 60^0 in ihre Bestandtheile zerfällt.

Haloidverbindungen.

Das Kupfer verbindet sich mit den Halogenen Chlor, Brom und Fluor in zwei Verhältnissen: Cu^2h^2 und Cuh^2 ($h = Cl, Br, F$). Das Jod liefert mit dem Kupfer nur eine Verbindung: Cu^2J^2, Kupferjodür.

Kupferchlorür, Cuprochlorid: Cu^2Cl^2, wird erhalten durch Lösen von Kupferoxydul in Salzsäure, bei möglichstem Abschlusse der Luft. Auch durch Zusatz von Zinnchlorür zu einer Lösung von Kupferchlorid, welche freie Salzsäure enthält, oder durch Einleiten von Schwefligsäureanhydrid in eine concentrirte Lösung von Kupferchlorid oder an deren Stelle in eine concentrirte Lösung von 1 Thl. Kupfervitriol und 0,43 Thln. Chlornatrium, scheidet sich

das Kupferchlorür als ein weisses, krystallinisches, sich an der Luft grün färbendes Pulver ab.

Aus heisser concentrirter Salzsäure krystallisirt das Kupferchlorür in weissen, regulären Tetraëdern. In Wasser ist dasselbe unlöslich, löslich dagegen in concentrirter Salzsäure und in Ammoniak. Von letzterem Lösungsmittel wird das Kupferchlorür in Kupferchlorürammoniak: $Cu^2 Cl^2 + 2 NH^3$, übergeführt. Beim Erhitzen schmilzt das Kupferchlorür und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse.

An der Luft färbt sich das Kupferchlorür grün, indem es theilweise in Kupferoxychlorid: $Cu^2 O Cl^2$, übergeht. Letztere Verbindung entsteht in reichlicherem Maasse, wenn man bei 100^0 bis 200^0 einen Luftstrom über das Kupferchlorür leitet. Bei stärkerem Erhitzen (400^0) findet unter Abgabe von Sauerstoff eine Rückbildung von Kupferchlorür statt (s. S. 95).

Die Lösungen des Kupferchlorürs in Salzsäure und in Ammoniak besitzen die Fähigkeit, Kohlenoxydgas und einige andere Gase, z. B. Acetylen (siehe zweiten organ. Theil) zu absorbiren und sich chemisch damit zu verbinden. Die Verbindung des Kupferchlorürs mit Kohlenoxyd, vielleicht: $Cu^2 Cl^2 + CO + 2 H^2 O$, lässt sich in glänzenden Blättchen erhalten.

Kupferchlorid: $CuCl^2 + 2 H^2 O$.

(Cu: 37,13, Cl: 41,72, $H^2 O$: 21,15.)

Syn.: *Cuprum chloratum*, *cuprum chloratum oxydatum*, *cuprum bichloratum*, Cuprichlorid.

Geschichtliches. Das Kupferchlorid wurde im krystallisirten Zustande bereits im Jahre 1664 von Boyle dargestellt. Die Verschiedenheit desselben vom Kupferchlorür lehrte jedoch erst Proust im Jahre 1800 kennen. In den Arzneischatz wurde das Kupferchlorid durch Köchlin eingeführt.

Im wasserfreien Zustande entsteht das Kupferchlorid beim Erhitzen von metallischem Kupfer in einer Atmosphäre von überschüssigem Chlor. Wasserhaltig kann dasselbe durch Lösen von Kupfer in Königswasser oder durch Lösen von Kupferoxyd oder von basisch kohlensaurem Kupfer in Salzsäure bereitet werden.

Darstellung. 1 Thl. Kupferoxyd werde in einem Kolben durch Erwärmen in 4 Thln .officineller reiner Salzsäure (v. 25 Proc. HCl) gelöst, die erzielte Lösung filtrirt und im Wasserbade bis zur beginnenden Salzhaut eingedampft:

CuO	+	$2 HCl$	=	$CuCl^2$	+	$H^2 O$
Kupferoxyd		Chlorwasserstoff		Kupferchlorid		Wasser
(79,2)		(73 = 292 v. 25 Proc.)		(134,2)		

Die nach dem Erkalten der Lösung ausgeschiedenen Krystalle sind nach dem vollständigen Abtropfen zwischen Fliesspapier zu pressen und bei gewöhnlicher Temperatur an einem trocknen Orte zu trocknen.

Da nach vorstehender Gleichung 79,2 Thle. Kupferoxyd 134,2 Thle. wasserfreies Kupferchlorid: $CuCl^2$, entsprechend 170,2 Thln. krystallisirtem Salze:

$CuCl^2 + 2H^2O$, liefern, so werden 100 Thle. Kupferoxyd theoretisch eine Ausbeute von 169,4 Thln. $CuCl^2$ oder 214,9 Thln. $CuCl^2 + 2H^2O$ ergeben:

$$79{,}2 : 134{,}2 = 100 : x; \quad x = 169{,}4,$$
$$79{,}2 : 170{,}2 = 100 : x; \quad x = 214{,}9.$$

Will man das Kupferchlorid nicht in losen Krystallen, sondern nur in Gestalt eines krystallinischen Pulvers darstellen, so genügt es, die Lösung desselben soweit einzudampfen, bis ein herausgenommener Tropfen beim Erkalten zu einer festen Masse erstarrt, alsdann die Masse bis zum Erkalten umzurühren und das schliesslich resultirende krümliche Pulver in wohl verschliessbare Gefässe zu bringen.

Soll das Kupferchlorid aus metallischem Kupfer bereitet werden, so löse man 1 Thl. Kupferdrehspäne unter Erwärmen in einem Gemische von 6 Thln. reiner officineller Salzsäure (v. 25 Proc. HCl) und 3 Thln. reiner officineller Salpetersäure (v. 30 Proc. HNO^3) auf und behandle die filtrirte Lösung wie oben erörtert worden ist.

1 Thl. reines Kupfer liefert der Theorie nach 2,12 Thle. $CuCl^2$ oder 2,69 Thle. $CuCl^2 + 2H^2O$.

Eigenschaften. Das wasserhaltige Kupferchlorid: $CuCl^2 + 2H^2O$, bildet grüne, prismatische Krystalle vom specif. Gew. 2,47, welche an feuchter Luft zerfliessen. In Wasser und in Alkohol ist dasselbe leicht löslich; auch von Aether wird es aufgenommen. Die wässerige Lösung des Kupferchlorids besitzt im concentrirten Zustande eine grüne, im verdünnten Zustande eine blaue Farbe. Schon wenig über 100^0 verliert das krystallisirte Kupferchlorid seinen gesammten Gehalt an Krystallwasser und verwandelt sich dadurch in eine gelbbraune, zerfliessliche Masse von wasserfreiem Kupferchlorid: $CuCl^2$. Bei Glühhitze erleidet letzteres eine Zerlegung in Kupferchlorür und Chlor.

Das wasserfreie Kupferchlorid absorbirt leicht Ammoniakgas und verwandelt sich dadurch in ein blaues Pulver von der Zusammensetzung $CuCl^2 + 6NH^3$. Aus der Lösung des Kupferchlorids in starkem wässerigem Ammoniak lassen sich blaue octaëdrische Krystalle: $CuCl^2 + 4NH^3 + H^2O$, erhalten. Beide Verbindungen gehen bei 150^0 in ein grünes Pulver: $CuCl^2 + 2NH^3$, über.

Vermischt man die wässerige Kupferchloridlösung mit einer zur vollständigen Fällung ungenügenden Menge Kalilauge, oder digerirt man dieselbe mit Kupferhydroxyd, so entstehen basische Kupferchloride: Oxychloride, von verschiedener Zusammensetzung. Eine derartige Verbindung kommt als Atakamit: $Cu^4O^3Cl^2 + 4H^2O$, in Chile und Bolivia natürlich vor. Auch das als Farbe verwendete Braunschweiger Grün besteht im Wesentlichen aus Kupferoxychlorid.

Mit Chlorkalium und Chlorammonium verbindet sich das Kupferchlorid zu krystallisirbaren Doppelverbindungen: $CuCl^2 + 2KCl + 2H^2O$, $CuCl^2 + 2NH^4Cl + 2H^2O$. Letztere Verbindung ist in dem früher arzneilich angewendeten *Liquor antimiasmaticus Köchlini* enthalten.

Die Bereitung dieses Liquors geschieht in folgender Weise: 3 g Kupferoxyd werden in 12 g officineller reiner Salzsäure gelöst, und alsdann diese Lösung mit 60 g Chlorammonium und so viel Wasser versetzt, dass das Ganze 300 g beträgt.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Kupferchlorids ergiebt sich durch das Aeussere — das Präparat bilde lockere grüne Krystalle oder ein blaugrünes, krystallinisches Pulver — und die vollständige Löslichkeit in Wasser und in absolutem Alkohol zu erkennen.

Das Kupferbromür: Cu^2Br^2, und das Kupferbromid: $CuBr^2$, gleichen vollständig in ihrer Darstellung und in ihren Eigenschaften den entsprechenden Chlorverbindungen.

Das Kupferjodür: Cu^2J^2, ist ein weisses, luftbeständiges, in Wasser unlösliches Pulver, welches durch Fällung einer Kupfervitriollösung, die schweflige Säure oder Eisenvitriol enthält, mittelst Jodkalium erhalten wird (vergl. S. 199). Ohne Zusatz von schwefliger Säure oder von Eisenvitriol fällt zwar Kupferjodür aus, jedoch wird die Hälfte des Jods, welches in dem Jodkalium enthalten ist, frei.

Ein Kupferjodid: CuJ^2, ist bisher nicht bekannt.

Sauerstoff- und Sauerstoff-Wasserstoffverbindungen des Kupfers.

Der Sauerstoff verbindet sich mit dem Kupfer in mehreren Mengenverhältnissen. Die bekanntesten dieser Verbindungen sind:

Cu^2O: Kupferoxydul,
CuO : Kupferoxyd.

Ausser diesen beiden Oxyden des Kupfers kennt man noch Verbindungen von der Zusammensetzung Cu^4O: Kupfersuboxyd oder Kupferquadrantoxyd und CuO^2: Kupfersuperoxyd.

Dem Kupferoxydul und dem Kupferoxyd entspricht je ein Hydrat:

$Cu^2(OH)^2$: Kupferhydroxydul,
$Cu(OH)^2$: Kupferhydroxyd.

Kupferoxydul, Cuprooxyd: Cu^2O, findet sich im Mineralreiche als Rothkupfererz oder Cuprit in rothen regulären Octaëdern vom specifischen Gewichte 5,75 oder in derben krystallinischen Massen. Künstlich wird dasselbe als ein rothes, krystallinisches Pulver erhalten durch Erhitzen einer mit Traubenzucker und überschüssiger Natronlauge versetzten Lösung von schwefelsaurem Kupfer.

In Wasser ist das Kupferoxydul unlöslich, dagegen ist es löslich in Ammoniakflüssigkeit. Salzsäure verwandelt es in weisses, krystallinisches Kupferchlorür: Cu^2Cl^2, welches sich in überschüssiger, luftfreier Salzsäure farblos löst. Verdünnte Schwefelsäure und andere sauerstoffhaltige Säuren bilden mit dem Kupferoxydul Kupferoxydsalze, unter Abscheidung der Hälfte des in demselben vorhandenen Kupfers in Gestalt eines rothen Pulvers.

Das Kupferoxydul dient zur Rothfärbung von Glasflüssen.

Kupferhydroxydul: $Cu^2(OH)^2$, scheidet sich als ein gelber, krystallinischer, wenig beständiger Niederschlag aus, wenn eine Lösung von Kupferchlorür in Salzsäure in überschüssige Natronlauge gegossen wird.

Kupferoxyd: CuO.

(Cu: 79,79, O: 20,21.)

Syn.: *Cuprum oxydatum, cuprum oxydatum nigrum*, Cuprioxyd.

Geschichtliches. Das Kupferoxyd war im unreinen Zustande als Kupferhammerschlag bereits im Alterthume bekannt. Die nähere Kenntniss der Sauerstoffverbindungen des Kupfers ist jedoch erst das Verdienst von Proust, welcher 1799 den Nachweis führte, dass ausser dem schwarzen Kupferoxyde noch eine niedrigere Oxydationsstufe dieses Metalles existire.

Das Kupferoxyd kommt am Lake superior in Nordamerika als Schwarzkupfererz oder Melakonit in schwarzen, metallglänzenden Schuppen oder in erdigen Massen vor. Künstlich wird das Kupferoxyd erhalten durch Erhitzen des Kupfers an der Luft oder im Sauerstoffe, sowie durch Glühen von salpetersaurem oder von basisch kohlensaurem Kupfer. Auf nassem Wege wird dasselbe gebildet, wenn die kochende Lösung eines Kupfersalzes mit überschüssiger Kali- oder Natronlauge versetzt wird.

Darstellung. a. Aus salpetersaurem Kupfer. Salpetersaures Kupfer werde im trocknen Zustande in kleinen Portionen in einen hessischen Tiegel, welcher in einem Windofen zwischen Holzkohlen zum schwachen Rothglühen erhitzt ist, eingetragen:

$$[Cu(NO^3)^2 + 3H^2O] = CuO + 2NO^2 + O + 3H^2O$$

[Cu(NO³)² + 3H²O]	=	CuO	+	2NO²	+	O	+	3H²O
Salpetersaures Kupfer (241,2)		Kupferoxyd (79,2)		Untersalpetersäure		Sauerstoff		Wasser

Mit dem Eintragen einer neuen Portion von salpetersaurem Kupfer ist jedesmal so lange zu warten, bis die zuvor eingetragene vollständig zersetzt ist. Ist die gesammte Menge des salpetersauren Kupfers, welche zur Darstellung von Kupferoxyd verwendet werden soll, in den Tiegel eingetragen, so setze man das Erhitzen noch so lange fort, als sich noch irgend eine Entwickelung von sauer reagirenden Dämpfen bemerkbar macht. Alsdann lasse man die Masse erkalten und bringe das resultirende feine, schwarze Pulver in wohl verschliessbare Gefässe. (Ueber die Darstellung des salpetersauren Kupfers s. dort.)

b. Aus basisch kohlensaurem Kupfer. Ein hessischer Tiegel werde mit trocknem, pulverförmigem, basisch kohlensaurem Kupferoxyd (über dessen Bereitung s. dort) etwa $^2/_3$ angefüllt, alsdann mit einem Deckel lose verschlossen, und in einem Windofen zwischen Holzkohlen so lange zur schwachen Rothgluth erhitzt, bis sich beim Umrühren keine Gasentwickelung mehr bemerkbar macht, und die Masse vollständig gleichmässig schwarz aussieht:

$[CuCO^3 + Cu(OH)^2]$ = $2CuO$ + CO^2 + H^2O
Basisch kohlensaures Kupfer (220,4) — Kupferoxyd (158,4) — Kohlensäureanhydrid — Wasser

c. Aus Kupfervitriol auf nassem Wege. In einer Silberschale oder in einem blanken eisernen Kessel (weniger geeignet sind Porcellan- und Glasgefässe, da sie von der Natronlauge leicht angegriffen werden) werde eine Lösung von 3 Thln. festen Aetznatrons oder von 10 Thln. Natronlauge (von 30 Proc. NaOH) in 50 Thln. Wasser bis zum Kochen erhitzt und in dieselbe eine heisse Auflösung von 8 Thln. reinen Kupfervitriols in 40 Thln. Wasser unter Umrühren derartig gegossen, dass das Gemisch nicht aus dem Kochen kommt. Nachdem alle Kupferlösung eingetragen ist, prüfe man, ob die Mischung noch alkalisch reagirt. Sollte dies nicht mehr der Fall sein, so ist noch so viel verdünnte Natronlauge zuzufügen, um eine solche Reaction herbeizuführen:

$3(CuSO^4 + 5H^2O)$ + $6NaOH$
Schwefelsaures Kupfer (747,6) — Natriumhydroxyd (240)

= $3CuO + H^2O$ + $3Na^2SO^4$ + $17H^2O$
Kupferoxyd (CuO: 237,6) — Schwefelsaures Natrium — Wasser

Hierauf lasse man den entstandenen schwarzen Niederschlag absetzen, giesse die darüber stehende klare Flüssigkeit möglichst vollständig ab, und koche den Rückstand nochmals mit Wasser aus, um nach dem abermaligen Absetzen dieselbe Operation noch einige Male zu wiederholen. Das wiederholte Auskochen des auf diese Weise erhaltenen Kupferoxyds ist unerlässlich, weil anderenfalls das Präparat leicht alkalihaltig wird. Schliesslich ist der Niederschlag zu sammeln und so lange mit heissem Wasser auszuwaschen, als im Filtrate durch Chlorbaryum noch die Anwesenheit von schwefelsaurem Natrium angezeigt wird. Ist dieser Punkt erreicht, so trockne man den Niederschlag und erhitze ihn in einem Tiegel zur schwachen Rothgluth.

Behufs Darstellung des Kupferoxyds auf nassem Wege ist es erforderlich, die Kupferlösung in die Natronlauge zu giessen und nicht umgekehrt, da anderenfalls leicht etwas basisches Kupfersalz gebildet wird. Das durch Fällung in der vorstehend beschriebenen Weise dargestellte Kupferoxyd enthält stets noch etwas Wasser und ist daher nach dem Trocknen durch schwaches Glühen davon noch zu befreien. Die Zusammensetzung desselben entspricht, wenn es an der Luft oder neben Schwefelsäure getrocknet war, der Formel: $3CuO + H^2O$. Bei 100^0 getrocknet hat dasselbe die Zusammensetzung: $6CuO + H^2O$, und kann es erst durch schwaches Glühen vollständig entwässert werden.

Eigenschaften. Das natürlich vorkommende Kupferoxyd, das Schwarzkupfererz oder der Melakonit, bildet schwarze blätterig-krystallinische Massen, das künstlich dargestellte ein braunschwarzes, amorphes Pulver. In Wasser ist das Kupferoxyd unlöslich, dagegen ist es in Säuren leicht in Gestalt der entsprechenden Kupfersalze löslich. In Ammoniak, namentlich bei Gegenwart von etwas Chlorammonium,

löst sich das Kupferoxyd mit blauer Farbe zu Kupferoxydammoniak auf. Eine derartige Flüssigkeit besitzt die Fähigkeit, Cellulose (Baumwolle, Filtrirpapier etc.) zu lösen.

Das specifische Gewicht des Kupferoxyds beträgt 6,2 bis 6,4. Beim Aufbewahren an der Luft zieht das Kupferoxyd, namentlich wenn es nur schwach geglüht ist, leicht Feuchtigkeit an, und ist es daher in wohl verschlossenen Gefässen aufzubewahren.

Bei sehr hoher Temperatur giebt das Kupferoxyd einen Theil seines Sauerstoffs ab und verwandelt sich in Folge dessen theilweise in Kupferoxydul. Wasserstoff, Kohlenoxyd, sowie organische Körper reduciren das Kupferoxyd leicht zu Metall, wenn sie damit erhitzt werden. Da die organischen Verbindungen hierdurch in Folge einer Oxydation vollständig in Wasser und Kohlensäureanhydrid übergeführt werden, so kann man durch Wägung der hiervon entstehenden Quantitäten die Zusammensetzung der betreffenden Körper ermitteln. Wegen dieser Eigenschaft findet das Kupferoxyd, meist im gekörnten Zustande, als Oxydationsmittel bei der Analyse organischer Körper Verwendung (s. zweiten organ. Theil).

Da Glasflüsse durch Kupferoxyd schön grün gefärbt werden, so benutzt man dasselbe zur Herstellung blau-grüner Gläser und zur Färbung imitirter Edelsteine.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Kupferoxyds ergiebt sich durch folgende Merkmale:

1) Das zum arzneilichen Gebrauche verwendete Kupferoxyd sei ein zartes, braunschwarzes Pulver, welches in der zehnfachen Menge verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) sich leicht und vollständig ohne Brausen (Kohlensäure) löse.

2) Die auf diese Weise erhaltene schwefelsaure Lösung erleide, nachdem sie durch Schwefelwasserstoff von Kupfer befreit und filtrirt worden ist, weder durch Zusatz von Ammoniak und etwas Schwefelammonium eine Veränderung: Eisen, Zink, Nickel —, noch hinterlasse sie beim Verdampfen einen merklichen Rückstand: Alkali-, Calciumverbindungen etc.

3) Kocht man das zu prüfende Kupferoxyd mit der 3- bis 4 fachen Menge Wassers aus, so zeige dasselbe weder saure noch alkalische Reaction, ebensowenig hinterlasse es beim Verdampfen einen Rückstand: lösliche Salze.

4) Beim Erhitzen in einem trocknen Reagenzglase entwickele das Kupferoxyd keine sauren, durch feuchtes, empfindliches blaues Lackmuspapier erkennbaren Dämpfe: Salpetersäure. Letztere Erscheinung trete auch nicht ein, wenn das Kupferoxyd mit reiner concentrirter Schwefelsäure erwärmt wird.

5) Der Gewichtsverlust, welchen eine genau abgewogene Menge Kupferoxyds (1 bis 2 g) beim Glühen in einem Tiegel erleidet, betrage nicht mehr als 3 bis 4 Proc.: Wasser.

Kupferhydroxyd, Cuprihydroxyd, Kupferoxydhydrat: $Cu(OH)^2$, wird als ein voluminöser, hellblauer Niederschlag erhalten, wenn man die Lösung eines Kupfersalzes in der Kälte mit Kali- oder Natronlauge fällt. In überschüssiger Kali- oder Natronlauge ist derselbe unlöslich. Bei Gegenwart von Weinsäure, Zucker und anderen organischen Substanzen löst sich das Kupferhydroxyd in letzteren Lösungsmitteln. Von Ammoniak wird es mit tief blauer Farbe als Kupferoxydammoniak gelöst.

Erhitzt man das frisch gefällte Kupferhydroxyd mit Wasser, so geht es in schwarzes, wasserhaltiges Kupferoxyd: $3 CuO + H^2O$, über, namentlich wenn die Flüssigkeit alkalische Reaction besass.

Das als Farbe benutzte Bremerblau oder Bremergrün besteht im Wesentlichen aus Kupferhydroxyd. Das Neuwieder Blau oder Kalkblau besteht aus einem Gemenge von Kupferhydroxyd und schwefelsaurem Calcium.

Das Kupfersuboxyd, Kupferquadrantoxyd: Cu^4O, bildet ein olivengrünes, leicht zersetzliches Pulver, das Kupfersuperoxyd: CuO^2, eine gelbbraune, leicht in Kupferoxyd und Sauerstoff zerfallende, pulverige Masse.

Verbindungen des Kupfers mit sauerstoffhaltigen Säuren.

Kupfersalze, welche den Oxydul- oder Cuproverbindungen entsprechen, d. h. Säuren, in denen zwei, zu einem zweiwerthigen Atomcomplexe durch gegenseitige Sättigung vereinigte Kupferatome: $\begin{matrix} Cu- \\ | \\ Cu- \end{matrix}$ (vergl. S. 710), an Stelle von zwei Atomen Wasserstoff getreten sind, sind nur wenig bekannt. Die gewöhnlichen Kupfersalze entsprechen den Oxyd- oder Cupriverbindungen. Sie leiten sich von den betreffenden Säuren dadurch ab, dass in denselben zwei Atome Wasserstoff durch ein Atom des zweiwerthigen Kupfers: $Cu=$, ersetzt sind.

Schwefelsaures Kupfer: $CuSO^4 + 5H^2O$.

(Cu: 25,36, S: 12,84, O: 25,68, H^2O: 36,12) oder (CuO: 31,78, SO^3: 32,10, H^2O: 36,12).

Syn.: *Cuprum sulfuricum*, *vitriolum cupri*, Kupfervitriol, blauer Vitriol, Cypervitriol, schwefelsaures Kupferoxyd, Kupfersulfat, Cuprisulfat.

Geschichtliches. Der Kupfervitriol war bereits im Alterthume als *Chalcanthum* bei den Griechen, als *Atramentum sutorium* bei den Römern bekannt; jedoch wurde derselbe häufig mit Eisenvitriol und mit Grünspan verwechselt. Das Material, welches zur Darstellung des Kupfervitriols im Alterthume zur Verwendung kam, bestand aus den Grubenwässern der Kupferbergwerke Cyperns und Spaniens. Eine nähere Kenntniss des blauen Vitriols scheint zuerst Basilius Valentinus im 15. Jahrhundert gehabt zu haben.

Vorschriften zur künstlichen Darstellung dieses Präparates gaben erst van Helmont 1644 und Glauber 1648. Letzterer wendete zur Darstellung des Kupfervitriols metallisches Kupfer an, welches er zu diesem Behufe mit Schwefelsäure kochte.

Vorkommen. Das schwefelsaure Kupfer findet sich fertig gebildet als das Product der Zersetzung schwefelhaltiger Kupfermineralien, gelöst in den Grubenwässern — Cementwässern — vor.

Im krystallisirten Zustande führt der natürlich vorkommende Kupfervitriol den Namen Chalcanthit.

I. Roher Kupfervitriol.

Cuprum sulfuricum crudum.

Der rohe Kupfervitriol wird je nach der Natur der kupferhaltigen Materialien, welche zur Verfügung stehen, in verschiedener Weise im Grossen bereitet.

Darstellung. a. Aus den Grubenwässern. Um aus den Gruben- oder Cementwässern Kupfervitriol zu gewinnen, lässt man dieselben absetzen und dampft die klare Lösung zur Krystallisation ein.

b. Aus schwefelhaltigen Kupfererzen. Behufs Verarbeitung schwefelhaltiger Kupfererze auf Kupfervitriol röstet man dieselben vorsichtig und verwandelt so das Schwefelkupfer grösstentheils in schwefelsaures Kupfer, wogegen das Schwefeleisen dabei grösstentheils in unlösliches basisches schwefelsaures Eisenoxyd übergeht. Laugt man daher die geröstete Masse mit Wasser aus, so erhält man eine ziemlich eisenfreie Kupferlösung, aus der anfänglich nahezu eisenfreies schwefelsaures Kupfer auskrystallisirt. Die Mutterlaugen liefern gemischten Vitriol, d. h. Kupfervitriol, welcher einen grösseren oder kleineren Gehalt an Eisenvitriol besitzt.

An Stelle der natürlichen schwefelhaltigen Kupfererze findet in gleicher Weise auch der Kupferstein (s. S. 708), sowie das Schwefelkupfer, welches durch Schwefelwasserstoff aus eisenhaltigen Kupferlösungen ausgefällt wird (Schweden), zur Darstellung von Kupfervitriol Verwendung.

c. Aus Kupferoxyd enthaltenden Substanzen. Auch die Abfälle des metallischen Kupfers, der Kupferhammerschlag und ähnliche Materialien, werden zur Darstellung von Kupfervitriol benutzt, indem man dieselben zunächst in Flammenöfen möglichst oxydirt und alsdann die so resultirende Masse mit verdünnter Schwefelsäure extrahirt. Hierbei geht das gebildete Kupferoxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur allmälig als schwefelsaures Kupfer in Lösung, während das Eisen, welches grösstentheils in Gestalt von Eisenoxyd nach dem Glühen vorhanden ist, mit anderen Beimengungen ungelöst bleibt.

In ähnlicher Weise werden auch die Rückstände kupferhaltiger Schwefelkiese, welche bei der Fabrikation von Schwefelsäure zur Entwickelung von Schwefligsäureanhydrid dienten, durch Ausziehen mit verdünnter Schwefelsäure auf schwefelsaures Kupfer verarbeitet.

Reichliche Mengen von Kupfervitriol werden auch in Freiberg durch Lösen des Spur- oder Concentrationssteines (s. S. 708) in heisser, verdünnter Schwefelsäure, ebenso in Mansfeld als Nebenproduct bei dem Ziervogel'schen Verfahren der Silbergewinnung (s. S. 708) erhalten.

d. Aus metallischem Kupfer. Um unreines Cementkupfer oder anderes weniger werthvolles Kupfer auf Kupfersulfat zu verarbeiten, erhitzt man dasselbe in geeigneten Oefen auf etwa 500° und führt es durch Eintragen von

Schwefel zunächst in Kupfersulfür über. Letzteres wird alsdann in Flammenöfen durch Oxydation in ein Gemisch aus Kupfersulfat und Kupferoxyd übergeführt, und dieses in einer angemessenen Menge verdünnter Schwefelsäure gelöst:

$$Cu^2S + 5\,O = CuSO^4 + CuO.$$

Aus metallischem Kupfer werden auch auf der Ockerhütte am Unterharz und auf der Altenauer Hütte auf dem Oberharz bei der Gewinnung des Silbers grosse Mengen von rohem Kupfervitriol producirt (s. unter Silber).

Der im Handel vorkommende rohe Kupfervitriol zeichnet sich meistentheils durch ziemliche Reinheit aus. Gewöhnlich enthält derselbe eine kleine Menge Eisenvitriol, seltener Zink-, Magnesium- und Calciumsulfate.

Die gute Beschaffenheit des rohen Kupfervitriols giebt sich zunächst durch die gute Ausbildung der Krystalle, die rein blaue Farbe und die vollständige Löslichkeit derselben in 3 Thln. Wassers zu erkennen. Ein grösserer Gehalt an Eisensulfat bewirkt eine mehr oder minder blaugrüne Färbung.

In 3 Thln. Salmiakgeist sei der Kupfervitriol zu einer lasurblauen Flüssigkeit vollständig löslich, welche auch bei längerem Stehen in einem verschlossenen Gefässe keinen, oder doch nur eine sehr geringe Menge eines bräunlichen, flockigen Niederschlages absetze: Eisen-, Magnesiumsulfat.

Als Doppelvitriol, gemischter Vitriol, Salzburger Vitriol, Admonter Vitriol, Adler-Vitriol, Baireuther Vitriol bezeichnet man isomorphe Mischungen aus Kupfer- und Eisenvitriol.

Reiner Kupfervitriol.

Cuprum sulfuricum purum.

Die Darstellung des reinen schwefelsauren Kupfers pflegt entweder aus rohem Kupfervitriol oder aus metallischem Kupfer zu geschehen.

a. Aus rohem Kupfervitriol. Enthält der rohe Kupfervitriol als Verunreinigung nur kleine Mengen von Eisen, dagegen keine Zink-, Calcium- und Magnesiumverbindungen (über die Prüfung hierauf s. unten), so kann er mit Vortheil zur Darstellung von reinem schwefelsaurem Kupfer verwendet werden.

Zu diesem Behufe lässt man eine beliebige Menge desselben an einem warmen Orte zu Pulver zerfallen, durchfeuchtet dieses mit reiner officineller Salpetersäure (von 30 Proc. HNO^3) und erhitzt die Masse in einem hessischen Tiegel oder in einem irdenen Topfe eine kurze Zeit bis nahe zum schwachen Glühen. Hierdurch wird das in dem rohen Kupfervitriole vorhandene Eisen in unlösliches basisch schwefelsaures Eisenoxyd übergeführt, wogegen das schwefelsaure Kupfer nur sehr wenig verändert wird, wenn das Erhitzen nicht zu lange fortgesetzt wurde und die Temperatur keine zu hohe war. Nach dem Erkalten zieht man die erhitzte Masse mit der zweifachen Menge kochenden Wassers aus, filtrirt die erzielte Lösung heiss von dem Ungelösten ab, und lässt sie nach Zusatz einer kleinen Menge freier Schwefelsäure

(bis zur stark sauren Reaction) erkalten. Die nach dem Erkalten ausgeschiedenen Krystalle sind zu sammeln, die Mutterlauge dagegen ist zur weiteren Krystallisation einzudampfen.

Das in dem rohen Kupfervitriole enthaltene Eisen kann behufs Darstellung von reinem schwefelsaurem Kupfer auch folgendermaassen auf nassem Wege entfernt werden: Das mit Salpetersäure gleichmässig durchfeuchtete Kupfervitriolpulver (s. oben) werde in einer Porcellanschale so lange im Wasserbade unter häufigem Umrühren erwärmt, bis der Geruch nach Salpetersäure kaum noch wahrzunehmen ist. Nachdem auf diese Weise alles Eisenoxydulsalz in Eisenoxydsalz übergeführt ist, löse man die Masse in der vierfachen Menge Wassers auf, fälle aus einem kleinen Theile der unfiltrirten kalten Lösung etwas Kupferhydroxyd durch Zusatz von Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaction, und füge letzteres, nachdem es sorgfältig ausgewaschen ist, der eisenhaltigen Kupfervitriollösung zu. Erwärmt man hierauf das Gemisch einige Zeit gelinde, so scheidet sich alles Eisen als Eisenhydroxyd ab, sobald das Kupferhydroxyd sich im Ueberschusse befindet, mithin bei der Digestion etwas davon unverändert bleibt:

$Fe^2(SO^4)^3$	+	$3\,Cu(OH)^2$	=	$Fe^2(OH)^6$	+	$3\,CuSO^4$
Schwefelsaures Eisenoxyd		Kupferhydroxyd		Eisenhydroxyd		Schwefelsaures Kupfer

Nach der Abscheidung des Eisens werde die Mischung filtrirt, die klare Lösung mit einer kleinen Menge freier Schwefelsäure versetzt (bis zur stark sauren Reaction) und zur Krystallisation eingedampft.

b. Aus metallischem Kupfer. In ein Gemisch aus 30 Thln. Wasser und 100 Thln. englischer Schwefelsäure, welches sich in einem geräumigen Kolben befindet, trage man 30 Thle. Kupfer in Gestalt von Drehspänen oder Schnitzeln ein und erhitze hierauf das Gemenge so lange im Sandbade an einem gut ventilirten Orte, bis das Kupfer nahezu gelöst ist:

Cu	+	$2\,H^2SO^4$	=	$CuSO^4$	+	SO^2	+	$2\,H^2O$
Kupfer (63,2)		Schwefelsäure (196)		Schwefelsaures Kupfer		Schwefligsäure-anhydrid		Wasser

Hierauf werde die Flüssigkeit filtrirt und zur Krystallisation eingedampft.

Da die Einwirkung der Schwefelsäure sich jedoch nur langsam vollendet, so empfiehlt es sich, dieselbe durch Zusatz von etwas Salpetersäure zu beschleunigen. Zu diesem Behufe trägt man 30 Thle. metallisches Kupfer (Drehspäne oder Schnitzel) in ein Gemisch ein aus 250 Thln. Wasser, 50 Thln. englischer Schwefelsäure und 75 Thln. reiner officineller Salpetersäure (von 30 Proc. HNO^3), welches sich in einem geräumigen Kolben befindet, und erwärmt das Gemenge im Sandbade, bis alles Kupfer gelöst ist:

$3\,Cu$	+	$3\,H^2SO^4$	+	$2\,HNO^3$	=	$3\,CuSO^4$	+	$4\,H^2O$	+	$2\,NO$
Kupfer (189,6)		Schwefelsäure (294)		Salpetersäure (126 = 420 v. 30 Proc.)		Schwefelsaures Kupfer		Wasser		Stickoxyd

Die auf diese Weise erzielte Lösung giesse man hierauf in eine Porcellanschale und verdampfe dieselbe, behufs Entfernung der Salpetersäure, unter häufigem Umrühren im Sand- oder Wasserbade zur Trockne. Den Rückstand nehme man alsdann mit der doppelten Menge heissen Wassers auf und stelle die Lösung nach der Filtration zur Krystallisation bei Seite. Die ausgeschiedenen Krystalle sind auf einem Trichter zu sammeln und nach dem Abtropfen zwischen Fliesspapier bei gewöhnlicher Temperatur zu trocknen.

Aus der Mutterlauge können durch Eindampfen bis zur beginnenden Salzhaut und durch abermaliges Erkaltenlassen weitere Krystallisationen von reinem Kupfervitriol erzielt werden. Die kleinen Verunreinigungen des metallischen Kupfers, wie Eisen, Nickel etc. verbleiben hierbei in der letzten Mutterlauge, so dass die ersten Krystallisationen aus reinem schwefelsaurem Kupfer bestehen. Eisenhaltige Kupfervitriolkrystalle können, wie oben erörtert, von Eisen befreit werden.

Da, wie obige Gleichungen zeigen, 1 At. Kupfer (63,2 Gew.-Thle. Cu) 1 Mol. schwefelsaures Kupfer (249,2 Gew.-Thle. $CuSO^4 + 5H^2O$) liefert, so werden die nach vorstehenden Vorschriften angewendeten 30 Gew.-Thle. Kupfer theoretisch 118,2 Gew.-Thle. Kupfervitriol liefern:

$$\underset{(63,2)}{Cu} : \underset{(249,2)}{CuSO^4 + 5H^2O} = 30 : x; \; x = 118,2.$$

In praxi wird die Ausbeute eine etwas geringere sein, da das metallische Kupfer nicht chemisch rein ist, und die letzten Mutterlaugen meist unbrauchbare Krystalle liefern.

Eigenschaften. Das schwefelsaure Kupfer bildet im wasserhaltigen Zustande: $CuSO^4 + 5H^2O$, durchsichtige, tiefblaue, trikline Krystalle vom specifischen Gewichte 2,28. An kaltem Wasser bedarf das Salz $2^1/_2$ Thle., an heissem Wasser etwas mehr als $^1/_2$ Thl. zur Lösung.

Nach Poggiale lösen 100 Thle. Wasser:

bei	10^0	20^0	30^0	40^0	50^0	60^0	70^0	80^0
	36,95	42,31	48,81	56,9	65,83	77,39	94,6	118,03

90^0	100^0	
156,44	203,32	Thle. $CuSO^4 + 5H^2O$.

Die wässerige Lösung des Kupfervitriols ist lasurblau gefärbt, besitzt saure Reaction und widrigen, herben Geschmack. Durch Zusatz von Salzsäure oder von Chlornatrium nimmt die Lösung des Kupfervitriols eine grüne Farbe an, welche jedoch auf Zusatz von viel kaltem Wasser wieder in Blau übergeht.

In verdünntem Alkohol löst sich das schwefelsaure Kupfer etwas auf, in absolutem Alkohol ist es unlöslich. In trockner Luft verwittert das Salz nur sehr oberflächlich. Bei 100^0 verliert es 4 Mol. Wasser und verwandelt sich in die Verbindung $CuSO^4 + H^2O$, welche eine bläulichweisse Farbe besitzt. Das fünfte Molecül Krystallwasser wird erst bei einer Temperatur über 200^0 ausgetrieben. Das vollkommen entwässerte schwefelsaure Kupfer ist von weisser Farbe. Dasselbe zieht mit grosser Begierde wieder Wasser an und färbt sich in Folge dessen blau. Wegen dieser Eigenschaft benutzt man das wasserfreie schwefelsaure Kupfer zum Entwässern organischer Flüssigkeit, sowie zum qualitativen Nachweise kleiner Mengen von Wasser in derselben.

Das wasserfreie schwefelsaure Kupfer wird in farblosen Krystallen erhalten, wenn man concentrirte Schwefelsäure auf Kupfer in verschlossenen Gefässen einwirken lässt.

Erhitzt man das schwefelsaure Kupfer zur schwachen Rothgluth, so entweicht ein Theil der Schwefelsäure und es bleibt ein basisches Salz

von wechselnder Zusammensetzung zurück. Bei Weissgluth findet eine vollständige Zersetzung statt in Kupferoxyd, Schwefelsäureanhydrid, Schwefligsäureanhydrid und Sauerstoff.

Basische Kupfersulfate von wechselnder Zusammensetzung werden auch gebildet, wenn man eine wässerige Lösung des normalen Sulfats mit Kupferhydroxyd oder mit kohlensaurem Kupfer digerirt, oder wenn man dieselbe mit einer zur vollständigen Fällung ungenügenden Menge Kali- oder Natronhydrat versetzt. Zu diesen basischen Kupfersulfaten zählt der Brochantit: $2\,CuSO^4 + 5\,Cu(OH)^2$, welcher sich im Mineralreiche in grünen rhombischen Tafeln findet, ferner das in der Technik als Malerfarbe verwendete Casselmann'sche Grün, welches der Formel $CuSO^4 + 3\,Cu(OH)^2 + 4\,H^2O$ entspricht. Letztere Verbindung entsteht durch Vermischen siedender Lösungen von Kupfervitriol und essigsaurem Kalium.

In concentrirter Salzsäure löst sich das schwefelsaure Kupfer unter beträchtlicher Temperaturerniedrigung zu einer grünen Flüssigkeit auf, aus welcher bei genügender Concentration Kupferchlorid: $CuCl^2 + 2\,H^2O$, auskrystallisirt, während freie Schwefelsäure in Lösung bleibt.

Sowohl das wasserfreie, als auch das wasserhaltige, gepulverte schwefelsaure Kupfer absorbiren unter Wärmeentwickelung 2 Molecüle Chlorwasserstoff, indem Kupferchlorid und freie Schwefelsäure gebildet werden. Auf dieser Eigenschaft beruht die Anwendung des schwefelsauren Kupfers, um aus Gasgemengen Chlorwasserstoff zu entfernen, z. B. bei gewissen Bestimmungsmethoden des Kohlensäureanhydrids etc. Mit den schwefelsauren Salzen der Alkalimetalle liefert das schwefelsaure Kupfer Doppelsalze, welche isomorph mit denen sind, welche das schwefelsaure Magnesium und das schwefelsaure Zink mit den gleichen Salzen liefern, z. B.: $CuSO^4 + K^2SO^4 + 6\,H^2O$, $CuSO^4 + (NH^4)^2SO^4 + 6\,H^2O$ etc.

Lässt man den Kupfervitriol aus einer Lösung krystallisiren, welche gleichzeitig schwefelsaures Eisenoxydul, schwefelsaures Magnesium oder schwefelsaures Zink enthält, so scheiden sich isomorphe Mischungen von schwefelsaurem Kupfer mit diesen Salzen, sogenannte gemischte Vitriole, aus. Ueberwiegt in diesen Lösungen der Gehalt an schwefelsaurem Kupfer, so entstehen trikline Krystalle von der Form des Kupfervitriols, welche 5 Mol. Wasser enthalten, ist dagegen ein Ueberschuss der Sulfate des Eisens, Magnesiums oder Zinks vorhanden, so resultiren monokline oder rhombische Krystalle von der Form letzterer Sulfalte, welche 7 Mol. Wasser enthalten.

Der Kupfervitriol findet ausser zu arzneilichen Zwecken eine ausgedehnte technische Verwendung, so z. B. in der Färberei, in der Kattundruckerei, in der Galvanoplastik, zur Herstellung von Kupferfarben, zum Imprägniren, Kälken des Saatgetreides, zu galvanischen Batterien etc.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des reinen Kupfervitriols ergiebt sich zunächst durch die unter *Cuprum sulfuricum crudum* erörterten Kennzeichen,

weiter wird sie an folgendem Verhalten erkannt: 1 bis 2 g des zu prüfenden Präparates werden in der 10fachen Menge Wassers gelöst, die Lösung mit Salzsäure sauer gemacht und aus derselben das Kupfer vollständig durch Schwefelwasserstoff ausgefällt. Das Filtrat (A), welches nach dem Abfiltriren des Schwefelkupfers erhalten wird, hinterlasse beim Verdunsten keinen feuerbeständigen Rückstand: fremde Salze —, ebensowenig verursache ein Zusatz von Ammoniak und etwas Schwefelammonium eine Trübung oder Fällung: Eisen, Zink etc.

Wollte man entscheiden, ob die durch Ammoniak- und Schwefelammoniumzusatz in obigem Filtrate (A) verursachte Trübung nur von Eisen oder gleichzeitig von Eisen und Zink herrühre, so würde man einen Theil desselben, nach dem Eindampfen auf ein kleines Volum, zur Oxydirung des etwa vorhandenen Eisens mit etwas Salpetersäure zu kochen und dann die Flüssigkeit mit Ammoniak im Ueberschusse zu versetzen haben. Ein hierbei entstehender brauner, flockiger, sich vielleicht erst nach einiger Zeit abscheidender Niederschlag von Eisenhydroxyd beweist die Anwesenheit des Eisens. Filtrirt man den etwa entstandenen Eisenniederschlag ab, so kann in dem Filtrate (B) das Zink durch Zusatz von etwas Schwefelammonium erkannt werden: weisse Trübung, die sich meist erst nach längerem Stehen in Flocken absetzt.

Behufs specieller Prüfung auf Magnesium- und Calciumsulfat versetze man einen Theil des ammoniakalischen Filtrates (B) mit phosphorsaurer Natronlösung. Bei Abwesenheit jener Verbindungen tritt weder sofort, noch nach längerer Zeit eine Trübung oder krystallinische Fällung ein.

Schwefelsaures Kupfer-Ammonium: [$CuSO^4 + 4NH^3 + H^2O$].

(CuO: 32,30, SO^3: 32,63, NH^3: 27,73, H^2O: 7,34.)

Syn.: *Cuprum sulfuricum ammoniatum*, *cuprum sulfuricum ammoniacale*, *ammonium cuprico-sulfuricum*, schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak, Kupferammoniumsulfat.

Geschichtliches. Das schwefelsaure Kupfer-Ammonium ist zuerst von Stisser in Helmstedt im Jahre 1693 bereitet und als *Arcanum epilepticum* arzneilich angewendet worden.

Versetzt man die concentrirte wässerige Lösung von schwefelsaurem Kupfer mit Ammoniakflüssigkeit, so scheidet sich zunächst ein blauer Niederschlag von basisch schwefelsaurem Kupfer aus, welcher bei weiterem Zusatze von Ammoniakflüssigkeit zu einer intensiv lasurblauen Flüssigkeit sich wieder auflöst. Letztere enthält schwefelsaures Kupfer-Ammonium, welches bei längerem Stehen oder nach dem Ueberschichten mit starkem Alkohol sich daraus in durchsichtigen, lasurblauen Krystallen abscheidet.

Darstellung. 1 Thl. reines schwefelsaures Kupfer werde in 3 Thln. officinellen Salmiakgeistes (von 10 Proc. NH^3) gelöst und alsdann die klare, eventuell durch Asbest filtrirte Flüssigkeit unter Umrühren mit 6 Thln. Alkohol versetzt. Der hierdurch entstandene blaue, krystallinische Niederschlag werde auf einem Filter gesammelt, nach dem Abtropfen gepresst und zwischen Fliesspapier bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Nach dem Trocknen werde das Präparat sofort in gut verschliessbare Gefässe gebracht und im Dunkeln aufbewahrt.

Eigenschaften. Das in vorstehender Weise bereitete schwefelsaure Kupfer-Ammonium bildet ein lasurblaues, krystallinisches Pulver. Beim Ueberschichten der ammoniakalischen Kupfersulfatlösung mit Alkohol resultirt das Präparat in durchsichtigen, lasurblauen, rhombischen Prismen.

Bei der Aufbewahrung in schlecht verschlossenen Gefässen, schneller noch beim Liegen an der Luft, erleidet das schwefelsaure Kupfer-Ammonium eine Zersetzung, indem Ammoniak und Wasser entweichen und ein Gemenge basischer Sulfate zurückbleibt. Wird das Präparat auf 150° erwärmt, so verbleibt eine grüne Verbindung von der Zusammensetzung: $CuSO^4 + 2\,NH^3$. Bei 260° findet eine weitere Zersetzung des schwefelsauren Kupfer-Ammoniums statt, als deren Endproduct wasserfreies schwefelsaures Kupfer resultirt.

Das normale schwefelsaure Kupfer-Ammonium kann aufgefasst werden als Kupfervitriol: $CuSO^4 + 5\,H^2O$, in dem 4 Mol. Krystallwasser durch 4 Mol. NH^3 ersetzt sind: $CuSO^4 + 4\,NH^3 + H^2O$, oder auch als eine Doppelverbindung von schwefelsaurem Ammonium mit Cuprammoniumoxyd, d. h. Ammoniumoxyd: $(NH^4)^2O$, in welchem 2 Atome Wasserstoff durch 1 Atom des zweiwerthigen Kupfers ersetzt sind:

$$\left.\begin{matrix}NH^4\\NH^4\end{matrix}\right\}SO^4 + \left.\begin{matrix}NH^3\\NH^3\end{matrix}\right\}CuO.$$

Die Verbindung $CuSO^4 + 2\,NH^3$ kann als schwefelsaures Ammonium betrachtet werden, in welchem 2 Atome Wasserstoff durch Kupfer ersetzt sind: $\left.\begin{matrix}NH^3\\NH^3\end{matrix}Cu\right\}SO^4$.

Eine Verbindung von der Zusammensetzung $CuSO^4 + 5\,NH^3$ wird gebildet durch Ueberleiten von trocknem Ammoniakgase über entwässerten Kupfervitriol.

Das schwefelsaure Kupfer-Ammonium: $CuSO^4 + 4\,NH^3 + H^2O$, löst sich in $1^1/_2$ Thln. kalten Wassers zu einer tief blauen, alkalisch reagirenden Flüssigkeit, welche durch Zusatz von viel Wasser unter Abscheidung von basisch schwefelsaurem Kupfer getrübt wird.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des schwefelsauren Kupfer-Ammoniums ergiebt sich zunächst durch das Aeussere und die vollkommene Löslichkeit desselben in $1^1/_2$ Thln. Wasser. Die normale Zusammensetzung des Präparates ergiebt sich durch den Gewichtsverlust, welchen dasselbe bei sehr schwachem Glühen erleidet. Derselbe betrage 35,1 Proc.

Cuprum aluminatum.

Lapis divinus.

Unter der Bezeichnung *Cuprum aluminatum* gelangt eine bläulichweisse, kampherartig riechende Masse zur arzneilichen Anwendung, welche aus einem Gemische von Kupfervitriol, Salpeter, Alaun und Kampher besteht.

Darstellung. Ein Gemisch aus je 16 Thln. reinen Kupfervitriols, salpetersauren Kaliums und Kaliumalauns werde fein gepulvert und in einem Porcellanschälchen bei mässigem Feuer geschmolzen. Der geschmolzenen, vom Feuer entfernten Masse ist alsdann noch 1 Thl. zerriebener Kampher, welcher zuvor mit 1 Thl. gepulverten Alauns gemischt war, schnell zuzumischen und dann die Masse in ein Porcellangefäss auszugiessen.

Das Präparat werde in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt. Es löse sich in 16 Thln. kalten Wassers bis auf einen unbedeutenden Rückstand.

Salpetersaures Kupfer: $Cu(NO^3)^2 + 3H^2O$.

(Cu: 26,20, N: 11,61, O: 39,80, H^2O: 22,39) oder (CuO: 32,83, N^2O^5: 44,78, H^2O: 22,39).

Syn.: *Cuprum nitricum*, *cuprum oxydatum nitricum*, salpetersaures Kupferoxyd, Kupfernitrat.

Geschichtliches. Das salpetersaure Kupfer ist bereits von Glauber im Jahre 1648 durch Auflösen von Kupfer in Salpetersäure bereitet worden.

Das salpetersaure Kupfer wird erhalten durch Auflösen von metallischem Kupfer, von Kupferoxyd oder von basisch kohlensaurem Kupfer in verdünnter Salpetersäure.

Darstellung. In einem geräumigen Kolben übergiesse man 1 Thl. zerkleinertes metallisches Kupfer (Drehspäne oder Schnitzel) mit 9 Thln. officineller reiner Salpetersäure (von 30 Proc. HNO^3) und erwärme das Gemisch gelinde im Sandbade. Sobald die Einwirkung der Salpetersäure etwas nachlässt, erwärme man etwas stärker und fahre damit so lange fort, bis alles Kupfer gelöst ist:

$3Cu$	+	$8HNO^3$	=	$3Cu(NO^3)^2$	+	$2NO$	+	$4H^2O$
Kupfer		Salpetersäure		Salpetersaures Kupfer		Stickoxyd		Wasser
(189,6)		(504 = 1680 von 30 Procent)						

Da das Stickoxyd, welches bei dem Auflösen des Kupfers in Salpetersäure gebildet wird, bei der Berührung mit der Luft sich in orange Dämpfe von Untersalpetersäure verwandelt, so nehme man die Operation an einem gut ventilirten Orte vor.

Ist das Kupfer von der Salpetersäure gelöst, so verdünne man die Flüssigkeit mit dem gleichen Gewichte destillirten Wassers, filtrire, dampfe dieselbe in einer Porcellanschale bis zur Salzhaut ein und lasse hierauf erkalten. Die ausgeschiedenen Krystalle sind, nach dem vollständigen Abtropfen auf einem Trichter, zwischen Fliesspapier wiederholt zu pressen, alsdann an einem mässig warmen, trocknen Orte schnell zu trocknen und hierauf so bald als möglich in wohl verschliessbare Gefässe zu bringen. Aus der Mutterlauge kann durch Eindampfen eine weitere Krystallisation von salpetersaurem Kupfer erzielt werden.

Die kleinen Mengen von Eisen, welche in dem metallischen Kupfer enthalten sind, verbleiben bei dieser Bereitungsmethode in den letzten Antheilen der Mutterlauge.

Sollte man das salpetersaure Kupfer nicht in losen Krystallen, sondern nur als ein krystallinisches Pulver gewinnen wollen, so dampfe man zunächst die salpetersaure Lösung unter Umrühren (besonders zuletzt) im Wasser- oder Sandbade zur Trockne ein, um noch etwa vorhandene freie Salpetersäure möglichst zu verjagen; löse den Rückstand in der 3- bis 4fachen Menge Wassers auf und entferne aus der so erhaltenen Lösung das Eisen, wie es unter *Cuprum sulfuricum purum* angegeben ist. Die eisenfreie Lösung werde alsdann filtrirt, mit Salpetersäure bis zur sauren Reaction versetzt, hierauf unter Umrühren, bei mässiger Wärme, bis zur Syrupsconsistenz eingedampft und schliesslich an einen trocknen, lauwarmen Ort (30^0 bis 40^0) so lange bei Seite gestellt, bis sich die Masse in ein bröckliches Pulver verwandelt hat. Letzteres werde dann in wohl verschliessbare Gefässe gebracht.

Soll das salpetersaure Kupfer nur zur Darstellung von Kupferoxyd verwendet werden, so genügt es, die eisenfreie Lösung desselben direct im Sandbade zur Trockne zu verdunsten und den Rückstand alsdann zu glühen (s. S. 721).

Da 1 Atom Kupfer (63,2 Gew.-Thle.) 1 Molecül salpetersaures Kupfer [241,2 Gew.-Thle. $Cu(NO^3)^2 + 3H^2O$] liefert, so wird 1 Gew.-Thl. metallisches Kupfer theoretisch 3,81 Gew.-Thle. dieses Salzes als Ausbeute ergeben:

$$63{,}2 : 241{,}2 = 1 : x;\ x = 3{,}81.$$

In praxi beträgt die Ausbeute etwas weniger (s. S. 728).

Eigenschaften. Das salpetersaure Kupfer: $Cu(NO^3)^2 + 3H^2O$, bildet tief blaue Prismen von ätzend metallischem Geschmacke, welche in Wasser und in Alkohol sehr leicht löslich sind. Bei niedriger Temperatur krystallisirt das salpetersaure Kupfer in tafelförmigen Krystallen, welche 6 Mol. Wasser enthalten: $Cu(NO^3)^2 + 6H^2O$. An feuchter Luft zerfliessen die Krystalle. Das wasserfreie salpetersaure Kupfer ist nicht bekannt, indem das krystallisirte Salz schon bei 100^0 neben Wasser Salpetersäure abgiebt und in Folge dessen sich theilweise in ein grünes basisches Salz verwandelt. Bei Glühhitze geht das salpetersaure Kupfer in Kupferoxyd (s. S. 721) über.

In concentrirter Ammoniakflüssigkeit löst sich das salpetersaure Kupfer mit tief blauer Farbe in Gestalt von salpetersaurem Kupfer-Ammonium: $Cu(NO^3)^2 + 4NH^3$.

Das salpetersaure Kupfer findet in der Färberei und in der Kattundruckerei Verwendung.

Die Prüfung des Präparates werde in gleicher Weise wie die des reinen schwefelsauren Kupfers auf Eisen-, Zink-, Calcium-, Magnesium- und Alkaliverbindungen ausgeführt.

Phosphorsaures Kupfer: $Cu^3(PO^4)^2 + 3H^2O$, scheidet sich als ein blaugrüner, in Wasser unlöslicher Niederschlag ab, wenn man zu überschüssiger Kupfersalzlösung gewöhnliches phosphorsaures Natrium setzt.

Im Mineralreiche finden sich mehrere basische Kupferphosphate, z. B.: Libethenit: $4CuO . P^2O^5 + H^2O$, Tagilit: $4CuO . P^2O^5 + 3H^2O$, Ehlit: $5CuO . P^2O^5 + 3H^2O$, Phosphorchalcit: $6CuO . P^2O^5 + 3H^2O$.

Arsenigsaures Kupfer: $CuHAsO^3$, findet als Scheele'sches Grün oder schwedisches Grün Verwendung. Dasselbe wird als zeisiggrüner Niederschlag durch Fällung von Kupfervitriollösung mit arsenigsaurem Kalium erhalten.

Eine Doppelverbindung von arsenigsaurem und essigsaurem Kupfer ist in dem Schweinfurter Grün enthalten.

Arsensaures Kupfer entsteht als ein blauer Niederschlag beim Zusammenbringen der Lösungen von Kupfervitriol und von arsensaurem Alkali.

Im Mineralreiche findet sich das arsensaure Kupfer in Gestalt mehrerer basischer Salze, z. B. als Olivenit: $4\,CuO \,.\, As^2O^5 + H^2O$, Euchroit: $4\,CuO \,.\, As^2O^5 + 7\,H^2O$, Abichit oder Strahlerz: $6\,CuO \,.\, As^2O^5 + 3\,H^2O$, Chalkophillit oder Kupferglimmer: $6\,CuO \,.\, As^2O^5 + 12\,H^2O$.

Kohlensaures Kupfer.

Ein neutrales kohlensaures Kupfer: $CuCO^3$, ist bis jetzt nicht bekannt. Von den basisch kohlensauren Salzen finden sich zwei in grösserer Menge im Mineralreiche, nämlich der Malachit: $CuCO^3 + Cu(OH)^2$ und der Azurit oder Kupferlasur: $2\,CuCO^3 + Cu(OH)^2$.

Der Malachit findet sich besonders im Ural und in Sibirien in smaragdgrünen, monoklinen Krystallen vom specif. Gewichte 3,7 bis 4,0 oder in derben, grünen, gestreiften und gebänderten Massen. Wegen seiner schön grünen Farbe und seiner Politurfähigkeit findet der Malachit Verwendung zur Herstellung von Schmucksachen, Vasen, Tischplatten etc. Eine gleiche Zusammensetzung wie der Malachit besitzt auch der grüne Ueberzug, welcher sich auf metallischem Kupfer bildet, wenn dasselbe mit Luft und Wasser in Berührung kommt. Dasselbe gilt von dem blaugrünen Niederschlage, welcher durch kohlensaures Kalium oder Natrium in der erwärmten Lösung eines Kupfersalzes hervorgerufen wird (s. unten).

Das sogenannte Mineralgrün des Handels besteht aus gemahlenem Malachit oder aus gefälltem basisch kohlensaurem Kupfer.

Der Azurit oder Kupferlasur kommt zusammen mit dem Malachit in tief blauen, monoklinen Krystallen vom specif. Gewichte 3,5 bis 3,88 oder in derben, dichten Massen vor. Auch der Kupferlasur dient, ähnlich wie der Malachit, zur Herstellung von Schmuckgegenständen etc. Im fein gepulverten Zustande kommt dieses Mineral unter dem Namen Bergblau im Handel vor.

Basisch kohlensaures Kupfer: $CuCO^3 + Cu(OH)^2$.

(CuO: 71,87, CO^2: 19,96, H^2O: 8,17.)

Syn.: *Cuprum carbonicum, cuprum subcarbonicum, cuprum oxydatum carbonicum*, basisches Kupfercarbonat.

Geschichtliches. Das basisch kohlensaure Kupfer lehrte bereits Geber (8. Jahrhundert) durch Fällen einer Kupferlösung mit Weinsteinsalz (kohlensaurem Kalium) bereiten.

Darstellung. In einem blanken kupfernen Kessel erhitze man eine Lösung von 12 Thln. reinen, krystallisirten kohlensauren Natriums in 50 Thln. Wasser zum Sieden und giesse in dieselbe in einem dünnen Strahle eine Lösung von 10 Thln. reinen Kupfervitriols in 100 Thln. Wasser unter Umrühren ein:

$2(CuSO^4 + 5H^2O)$	+	$2(Na^2CO^3 + 10H^2O)$	=	$CuCO^3 + Cu(OH)^2$
Schwefels. Kupfer		Kohlens. Natrium		Basisch kohlensaures Kupfer
(498,4)		(572)		(220,4)

+	$2Na^2SO^4$	+	CO^2	+	$29H^2O$
	Schwefelsaures Natrium		Kohlensäure-anhydrid		Wasser

Hierauf prüfe man die Mischung, ob sie noch schwach alkalisch reagirt, andernfalls füge man noch so viel kohlensaure Natriumlösung zu, bis diese Reaction eintritt, und lasse dann den entstandenen Niederschlag sich absetzen. Nachdem man die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit möglichst durch Abgiessen getrennt hat, rühre man denselben wiederholt mit heissem Wasser an, um nach jedesmaligem Absetzen die klare Flüssigkeit durch Abgiessen von dem Niederschlage zu trennen. Schliesslich sammle man das basisch kohlensaure Kupfer auf einem Filter oder Colatorium und wasche es noch so lange mit heissem Wasser aus, bis im Filtrate durch Chlorbaryum keine Reaction auf Schwefelsäure mehr eintritt. Hierauf presse man den Niederschlag und trockne denselben.

Da nach obigen Gleichungen 498,4 Thle. Kupfervitriol 220,4 Thle. basisch kohlensaures Kupfer liefern, so werden aus 10 Thln. Kupfervitriol theoretisch 4,42 Thle. basisch kohlensaures Kupfer erhalten werden:

$$498{,}4 : 220{,}4 = 10 : x;\ x = 4{,}42.$$

Eigenschaften. Das durch Fällung bereitete basisch kohlensaure Kupfer bildet ein blaugrünes, amorphes, in Wasser unlösliches Pulver, welches sich jedoch leicht in verdünnten Säuren und in Ammoniakflüssigkeit auflöst. Auch von saurem kohlensaurem Kalium und von saurem kohlensaurem Natrium wird das basisch kohlensaure Kupfer bei gelinder Wärme zu einer blauen Flüssigkeit gelöst, aus der sich allmälig Doppelverbindungen von kohlensaurem Kupfer und kohlensaurem Alkali abscheiden, z. B. $Na^2CO^3 + CuCO^3 + 3H^2O$ kohlensaures Kupfer-Natrium.

In concentrirter Lösung von kohlensaurem Ammonium löst sich das basisch kohlensaure Kupfer mit tief blauer Farbe auf. Alkohol scheidet aus dieser Lösung blaue prismatische Krystalle von kohlensaurem Kupfer-Ammonium: $CuCO^3 + 2NH^3$, ab.

Bei 150⁰ erleidet das gefällte basisch kohlensaure Kupfer noch keine Veränderung, indem es erst bei 200⁰ den Gehalt an Kohlensäureanhydrid und über 300⁰ den an Wasser vollständig verliert. Der schliesslich verbleibende Rückstand besteht aus Kupferoxyd.

Prüfung. Das basisch kohlensaure Kupfer werde in gleicher Weise wie das Kupferoxyd (s. S. 723) auf einen Gehalt an Eisen-, Zink-, Calcium- und Alkaliverbindungen geprüft.

Das kieselsaure Kupfer findet sich im Mineralreiche als Dioptas oder Kupfersmaragd: $CuSiO^3 + H^2O$, und als Kieselkupfer oder Kupfergrün (Kieselmalachit, Chrysokoll): $CuSiO^3 + 2H^2O$.

Das zinnsaure Kupfer: $CuSnO^3$, dargestellt durch Fällung von Kupfervitriol mit zinnsaurem Natrium, findet als Gentele's Grün technische Verwendung.

Schwefelverbindungen des Kupfers.

Der Schwefel verbindet sich mit dem Kupfer in zwei Verhältnissen:

Cu^2S: Kupfersulfür,
CuS: Kupfersulfid.

Kupfersulfür, Cuprosulfid: Cu^2S, kommt im Mineralreiche vor als Kupferglanz in bleigrauen, metallglänzenden, rhombischen, meist tafelförmigen Krystallen vom specif. Gewichte 5,97. Künstlich wird dasselbe als eine schwarzgraue Masse erhalten durch Zusammenschmelzen von Kupfer mit Schwefel oder durch Glühen von Kupfersulfid im Wasserstoffstrome.

Das Kupfersulfür findet sich ferner in der Natur in Verbindung mit anderen Schwefelmetallen, so z. B. mit Schwefeleisen als Kupferkies: $Cu^2S + Fe^2S^3$, und als Buntkupfererz: $3Cu^2S + Fe^2S^3$; mit Schwefelsilber als Kupfersilberglanz: $Cu^2S + Ag^2S$; mit Schwefelantimon als Kupferantimonglanz: $Cu^2S + Sb^2S^3$; mit Schwefeleisen, Schwefelantimon, Schwefelzink, Schwefelsilber etc. in den Fahlerzen.

Kupfersulfid, Cuprisulfid: CuS, findet sich nur ziemlich selten in der Natur als Kupferindig oder Covellit in dunkelblauen, hexagonalen Krystallen vom specif. Gewicht 5,6, oder in derben Massen. Künstlich wird dasselbe als eine blaue Masse erhalten durch Erhitzen von fein vertheiltem Kupfer mit überschüssigem Schwefel auf 450^0.

Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Lösung eines Kupferoxydsalzes wird das Kupfersulfid als ein braun schwarzer, an der Luft sich leicht oxydirender Niederschlag erhalten.

Das natürlich vorkommende und das auf trocknem Wege künstlich dargestellte Kupfersulfid finden in feiner Vertheilung als Oelblau oder Vernet's Blau Verwendung.

Quecksilber, Hg.

Atomgewicht 200, Moleculargewicht 200, zweiwerthig.

Geschichtliches. Das metallische Quecksilber — *Hydrargyrum*, *Argentum vivum*, *Mercurius vivus* — war schon im Alterthume, jedoch später als Gold und Silber, bekannt. Dasselbe wird zuerst in den Schriften von Aristoteles (4. Jahrhundert v. Chr.) und von Theophrast (um 300 v. Chr.) erwähnt. Letzterer beschreibt die Bereitungsweise des flüssigen Silbers aus dem Zinnober. Die Bezeichnung *Hydrargyrum*, abgekürzt: Hg, ist abgeleitet von ὑδράργυρος (ὕδωρ Wasser und ἄργυρος Silber).

Die Römer nannten das Quecksilber *Argentum vivum*, wogegen die Alchemisten die Bezeichnung *Mercurius vivus* einführten, um dadurch auf die Flüchtigkeit und Beweglichkeit desselben hinzuweisen.

Obschon das Quecksilber im Mittelalter bereits in ausgedehnterem Maasse, theils zu arzneilichen Zwecken, theils zu Versuchen der Herstellung edler Metalle verwendet wurde, war doch die Kenntniss der chemischen Natur dieses Körpers bis gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts eine sehr mangelhafte, indem bis dahin das Quecksilber nur als ein metallähnlicher Körper, nicht aber als ein Metall selbst betrachtet wurde.

Vorkommen. Das Quecksilber findet sich im Mineralreiche nur in geringer Verbreitung, und zwar kommt es theils gediegen, theils in Verbindung mit anderen Elementen, namentlich mit Schwefel, vor. In gediegenem Zustande — Jungfer-Quecksilber — findet sich das Quecksilber in Gestalt von kleineren oder grösseren Tröpfchen, welche in den Gesteinsmassen, besonders in den Quecksilbererzen, eingesprengt sind. Beträchtlicher als im gediegenen Zustande ist das Vorkommen des Quecksilbers in Verbindung mit Schwefel: Zinnober. In Verbindung mit Chlor bildet das Quecksilber das seltene Mineral Quecksilberhornerz: Hg^2Cl^2, in Verbindung mit Jod den Coccinit: Hg^2J^2, legirt mit Silber und Gold das Silberamalgam und das Goldamalgam. Auch in einigen Fahlerzen ist das Quecksilber gefunden worden.

Gediegen und als Zinnober kommt das Quecksilber in grösserer Menge vor bei Idria in Krain; bei Almaden in Spanien; bei Mörsfeld und Moschellandsberg in Rheinbayern; in einigen Gegenden Kärnthens, Steiermarks, Böhmens, Ungarns, Siebenbürgens; in Nevada und Utah in den Vereinigten Staaten; in Huancavelica in Peru; in Neu-Almaden, Neu-Idria, Euriqueta, St. Carlos, Sulphur-Bank bei Clear-Lake, Redington in Californien; in Mexiko, in Neu-Süd-Wales, auf Borneo, in China, in Japan, am Ural etc.

Darstellung. Die Hauptmenge des im Handel befindlichen metallischen Quecksilbers wird aus dem Zinnober bereitet. In Idria wird zu diesem Behufe das zinnoberhaltige Gestein in Oefen geröstet, welche auf beiden Seiten mit einer Anzahl von Condensationskammern in Verbindung stehen, in denen sich die Quecksilberdämpfe verdichten. Das Schwefelquecksilber (Zinnober) zerfällt hierbei in Quecksilber und Schwefligsäureanhydrid:

$$HgS + 2O = Hg + SO^2.$$

Um die letzten Spuren von Quecksilberdampf zu verdichten, lässt man auf beiden Seiten durch die letzte Kammer Wasser fliessen.

In einer ähnlichen Weise wie in Idria geschieht auch die Gewinnung des Quecksilbers in den Bergwerken Californiens.

In Almaden geschieht die Condensation der Quecksilberdämpfe in conischen oder birnförmigen Thongefässen — Aludeln —, welche in einander gesteckt sind und so lange Reihen, sogenannte Aludelnschnüre, bilden.

In Böhmen (Horzowitz) wird der mit Thoneisenstein gemengt vorkommende Zinnober mit Eisenhammerschlag (Eisenoxyduloxyd) in glockenförmigen

Oefen geglüht und das auf diese Weise neben Schwefeleisen und Schwefligsäureanhydrid gebildete Quecksilber unter Wasser verdichtet.

In der Rheinpfalz glüht man das zinnoberhaltige Erz mit Aetzkalk in eisernen Retorten, wobei Schwefelcalcium, schwefligsaures und schwefelsaures Calcium zurückbleiben, während Quecksilber dampfförmig entweicht und unter Wasser in thönernen Vorlagen verdichtet wird.

Das auf die eine oder die andere Weise gewonnene Quecksilber wird durch dicke Leinwandsäcke filtrirt und alsdann meist in schmiedeisernen Flaschen, seltener in ledernen Schläuchen oder in Bambusrohr in den Handel gebracht. Das im Handel vorkommende Quecksilber enthält kleinere oder grössere Mengen von Verunreinigungen mit anderen Metallen, z. B. Blei, Silber, Kupfer, Zinn, Zink, Wismuth. Derartig verunreinigtes Quecksilber bedeckt sich leicht mit einem grauen Häutchen, welches aus den Legirungen der fremden Metalle mit Quecksilber — Amalgamen — besteht. Die Verunreinigungen des Quecksilbers mit anderen Metallen verursachen auch, dass das Quecksilber beim Laufen über weisses Papier nicht in runden, glänzenden Tröpfchen fliesst, sondern einen Schweif nach sich zieht und gleichzeitig auch das Papier beschmutzt.

Um das Quecksilber von Staub und ähnlichen Verunreinigungen zu befreien, genügt es, dasselbe durch einen trocknen Trichter, welcher lose mit Watte verstopft ist, zu filtriren. Soll dagegen das metallische Quecksilber von den metallischen Verunreinigungen befreit werden, so ist die Reinigung auf andere Weise zu bewirken. Zu diesem Behufe unterwirft man das zu reinigende Quecksilber der Destillation in einer eisernen Retorte, nachdem man es zuvor mit einer Schicht Eisenfeile bedeckt hat, um das Ueberspritzen möglichst zu vermeiden.

Bequemer als diese Reinigungsmethode auf trocknem Wege ist die Reinigung des Quecksilbers auf nassem Wege. Letztere kann in folgender Weise zur Ausführung gelangen:

a. Das zu reinigende Quecksilber wird in einer starkwandigen, verschliessbaren Flasche mit einem gleichen Volume reiner officineller Salpetersäure (von 30 Proc. HNO^3), welche zuvor mit einem gleichen Gewichte Wassers gemischt war, übergossen und damit 24 Stunden, unter zeitweiligem Umschütteln, bei Seite gestellt. Die fremden Metalle, welche in dem zu reinigenden Quecksilber enthalten sind, werden hierbei durch die Salpetersäure theils direct als Nitrate gelöst und so aus dem Quecksilber entfernt, theils setzen sie sich mit dem gleichzeitig entstehenden salpetersauren Quecksilberoxydul derartig um, dass etwa vorhandenes Silber, Kupfer, Blei, Wismuth unter Ausscheidung von Quecksilber in lösliche Nitrate übergehen, Antimon und Zinn aber in Oxyde, welche leicht durch Abspülen und Filtriren zu entfernen sind, verwandelt werden, z. B.:

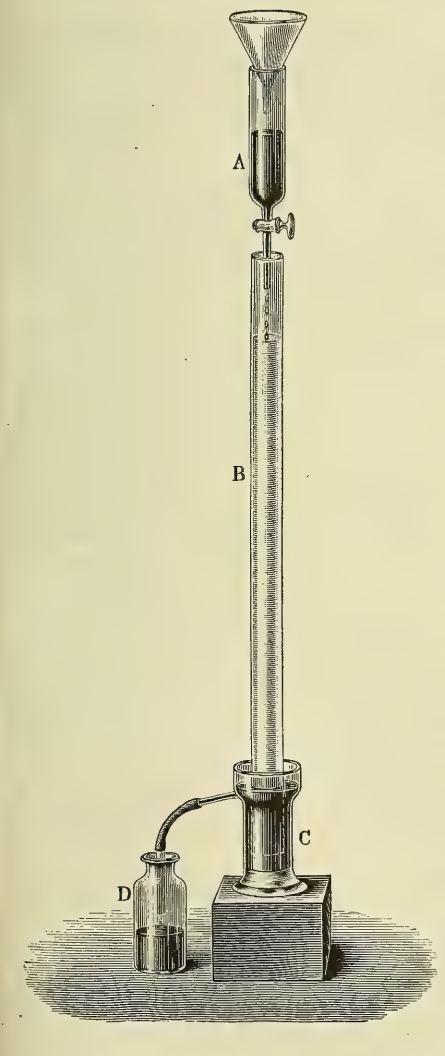
$Hg^2(NO^3)^2$	+	2 Ag	=	2 $AgNO^3$	+	2 Hg
Salpetersaures Quecksilberoxydul		Silber		Salpetersaures Silber		Quecksilber

Nach Verlauf von 24 Stunden trennt man das Quecksilber mittelst eines Scheidetrichters von der sauren Flüssigkeit (*A*) und wäschst es wiederholt mit destillirtem Wasser, bis es keine saure Reaction mehr zeigt. Hierauf trenne man das Metall von dem Wasser mittelst eines Scheidetrichters und filtrire

es durch einen lose mit Baumwolle verstopften Trichter oder durch ein durchstochenes Filter von dickem Filtrirpapier.

Die saure Flüssigkeit (*A*) kann zur Reinigung einer weiteren Quantität Quecksilbers Verwendung finden. Um schliesslich das in derselben gelöste Quecksilber wieder zu gewinnen, füge man Kalkmilch bis zur alkalischen Reaction zu, sammle den entstandenen Niederschlag, wasche ihn aus, und unterwerfe ihn nach dem Trocknen in einer eisernen Retorte der Destillation.

Fig. 118.



Behufs Reinigung grösserer Quantitäten von Quecksilber, namentlich, wenn dieselbe häufiger vorkommt, empfiehlt sich die Anwendung des des von L. Meyer empfohlenen Verfahrens: Aus dem Gefässe *A* (Fig. 118) fliesst das zu reinigende Quecksilber in einem sehr dünnen Strahle in das 1 bis $1\frac{1}{2}$ m lange, etwa 3 cm weite, mit mässig verdünnter Eisenchloridlösung gefüllte Rohr *B*, dessen unteres, offenes Ende in dem wenig weiteren Cylinder *C* durch Quecksilber abgesperrt ist. Dieser Cylinder *C* muss wenigstens $\frac{1}{12}$ bis $\frac{1}{10}$ der Höhe des Rohres *B* haben, damit das in demselben befindliche Quecksilber der Eisenchloridlösung das Gleichgewicht hält. Der Cylinder *C* hat oben eine Erweiterung mit seitlichem Abflussrohre, um das abfliessende reine Quecksilber nach der untergestellten Flasche zu leiten. Das aus der unteren Spitze von *A*, die nicht in die Eisenlösung eintauchen darf, ausfliessende Quecksilber kommt, nachdem es durch die Eisenchloridlösung gefallen ist, unten in sehr kleinen Tröpfchen an, welche nicht gleich zusammenfliessen, weil sie von einer dünnen Haut von Chlorür oder Subchlorür umgeben sind. Der Druck der nachfolgenden Quecksilberkügelchen presst sie aber zusammen, so dass in den engen Zwischenraum zwischen *B* und *C* nur reines Metall gelangt, welches in dem Maasse in das untergestellte Gefäss *D* abfliesst, wie von oben aus *A* unreines Quecksilber nachfliesst.

Sehr schmutziges Quecksilber ist vor dem Einbringen in *A* durch Baumwolle zu filtriren. Ist das Metall bei einmaligem Durchfliessen noch nicht genügend rein, so wiederhole man die Operation.

Ist nach längerem Gebrauche das Eisenchlorid zu Eisenchlorür reducirt, so saugt man mittelst einer Pipette einen Theil der Lösung ab und ersetzt sie durch frische. Durch die Einwirkung des Eisenchlorids werden die fremden Metalle in Chlorverbindungen verwandelt, welche zum Theil in Lösung gehen, zum Theil sich mit etwas Quecksilberchlorür in dem unteren Ende von *B* allmälig absetzen.

Vollkommen chemisch reines Quecksilber gewinnt man durch Destillation von reinem Zinnober, welchen man mit dem gleichen Gewichte Eisenfeile oder Aetzkalk gemischt hat. In ersterem Falle wird neben metallischem Quecksilber Schwefeleisen, in dem letzteren Schwefelcalium, schwefligsaures und schwefelsaures Calcium gebildet.

Auch durch Destillation von Quecksilberchlorid mit Eisenfeile lässt sich reines Quecksilber erhalten, wogegen durch Destillation von Quecksilberoxyd nur ein zähflüssiges, oxydhaltiges Metall erhalten wird, indem ein Theil des entweichenden Quecksilbers durch den gebildeten Sauerstoff wieder oxydirt wird.

Eigenschaften. Das Quecksilber ist bei gewöhnlicher Temperatur ein flüssiges, stark glänzendes, silberweisses Metall, welches in sehr dünnen Schichten mit violett-blauer Farbe durchsichtig ist. Das specifische Gewicht des reinen Quecksilbers beträgt bei 0^0 13,595, bei 15^0 C. 13,573. Bei — $39{,}4^0$ C. erstarrt es unter starker Contraction zu einer schneid- und hämmerbaren, aus regulären Octaëdern bestehenden zinnweissen Masse, deren specifisches Gewicht 14,391 beträgt. Das Quecksilber siedet bei $357{,}25^0$ und verwandelt sich dabei in einen farblosen Dampf. Das specifische Gewicht des Quecksilberdampfes beträgt 6,976 (Luft = 1), 100 (H = 1). Die relativ kleinste Gewichtsmenge Quecksilber, welche in zwei Volumen einer seiner vergasbaren Verbindungen enthalten ist, beträgt jedoch nicht 100, sondern 200 Gew.-Thle. Es ist somit das Atom- oder Verbindungsgewicht des Quecksilbers gleich dem doppelten Volum- oder specifischen Gewichte, oder das Quecksilbermolecül enthält nur ein Atom (s. S. 62). Das Moleculargewicht des Quecksilbers ist in Folge dessen gleich dem Atomgewichte (s. S. 68).

Trotz des hohen Siedepunktes verflüchtigt sich das Quecksilber zum Theil schon bei gewöhnlicher Temperatur, es ist daher in Anbetracht der Giftigkeit des Quecksilberdampfes beim Handthiren damit grosse Vorsicht anzuwenden. Das Quecksilber ist ein guter Leiter für Wärme und für Elektricität.

Das reine Quecksilber erleidet beim Schütteln mit Luft oder mit Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur keine Veränderung. Enthält es dagegen fremde Metalle, so bildet sich hierbei ein graues, pulveriges Gemenge, welches aus den Oxyden jener Metalle, gemengt mit fein vertheiltem Quecksilber, besteht. Erhitzt man das Quecksilber auf eine Temperatur, welche nahe seinem Siedepunkte liegt, so verwandelt es sich langsam in Quecksilberoxyd: *Mercurius praecipitatus per se.*

Durch Schütteln mit verschiedenen Flüssigkeiten, wie mit Wasser, Terpentinöl, Aether, Essigsäure, Salmiaklösung etc., lässt sich das Queck-

silber in ein graues Pulver verwandeln: *Aethiops per se.* In noch feinere Vertheilung als durch Schütteln mit Flüssigkeiten lässt sich das Quecksilber durch Reiben mit festen, chemisch darauf nicht einwirkenden Substanzen überführen. So z. B. durch Reiben mit Schwefelantimon, Graphit, Kreide, Zucker, Gummi, Fett. Die graue, fein vertheilte Masse, in welche das Quecksilber hierbei übergeht, besteht jedoch nur aus sehr kleinen Quecksilberkügelchen, welche durch jene Substanzen von einander getrennt sind, bei Entfernung derselben daher sich wieder zu grösseren Tropfen vereinigen. Derartig fein vertheiltes Quecksilber bezeichnet man als getödtetes oder als extingirtes Quecksilber. In diesem Zustande befindet sich das Quecksilber in einer Reihe von Präparaten, welche früher als *Aethiopes* (zum Theil auch jetzt noch) im arzneilichen Gebrauche waren. Derartige Präparate sind z. B. der *Aethiops antimonialis* (Schwefelantimon und Quecksilber), der *Aethiops graphiticus* (Graphit und Quecksilber), der *Aethiops cretaceus* oder das *Grey powder* (Kreide und Quecksilber), der *Aethiops saccharatus* (Zucker und Quecksilber), der *Aethiops adiposus* oder die graue Quecksilbersalbe (Fett und Quecksilber). In diesen fein vertheiltem Zustande übt das Quecksilber eine sehr energische Wirkung auf den Organismus aus, während es im zusammenhängenden Zustande ohne besonders nachtheilige Folgen verschluckt werden kann. In Gestalt eines feinen grauen Pulvers wird das Quecksilber auch aus den Lösungen seiner Salze durch überschüssiges Zinnchlorür abgeschieden. In gleicher Weise wirken in der Wärme die Lösungen der schwefligen und phosphorigen Säure, der ameisensauren Salze etc.

Salzsäure und kalte Schwefelsäure greifen das Quecksilber nicht an. Heisse concentrirte Schwefelsäure löst dasselbe unter Entwickelung von Schwefligsäureanhydrid. Je nach der obwaltenden Temperatur entsteht hierbei schwefelsaures Quecksilberoxydul: Hg^2SO^4, oder schwefelsaures Quecksilberoxyd: $HgSO^4$. Salpetersäure löst das Quecksilber leicht auf unter Entwickelung von Stickoxyd, und zwar wird durch kalte verdünnte Salpetersäure salpetersaures Quecksilberoxydul: $Hg^2(NO^3)^2$, durch concentrirte und durch heisse Salpetersäure salpetersaures Quecksilberoxyd: $Hg(NO^3)^2$, gebildet.

In Königswasser löst sich das Quecksilber leicht in Gestalt von Quecksilberchlorid: $HgCl^2$.

Auch Chlor, Brom und Jod greifen das metallische Quecksilber schon bei gewöhnlicher Temperatur an, unter Bildung der entsprechenden Haloidverbindungen.

Durch Zusammenreiben mit Schwefel wird das Quecksilber bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam in schwarzes Schwefelquecksilber: HgS, übergeführt, schneller vollzieht sich die Einwirkung, wenn das Gemisch erwärmt wird.

Das Quecksilber bildet ebenso wie das Kupfer zwei Reihen von Verbindungen, in denen es als ein zweiwerthiges Element auftritt. In den

Quecksilberoxyd- oder den Mercuriverbindungen ist nur ein Atom des zweiwerthigen Quecksilbers enthalten, während in den Quecksilberoxydul- oder Mercuroverbindungen zwei Atome Quecksilber in Gestalt einer zweiwerthigen Gruppe: $Hg^2 = \begin{matrix} Hg- \\ | \\ Hg- \end{matrix}$, vorhanden sind (vgl. Kupfer, S. 710).

Wie bereits erwähnt, ist das Quecksilber giftig. Dasselbe ist namentlich der Fall, wenn es sich im dampfförmigen oder fein zertheilten, extingirten Zustande befindet. Bei längerem Gebrauche erzeugt es Speichelfluss, Geschwüre im Munde, Abmagerung und mehr oder minder vollständige Zerrüttung des Organismus. Auch die Verbindungen des Quecksilbers wirken, je nachdem sie leichter oder schwerer löslich sind, als stärkere oder schwächere Gifte. Die in Wasser und in verdünnter Salzsäure löslichen Quecksilberpräparate bezeichnet man wegen ihrer starken Giftigkeit als acute, wogegen die in diesen Lösungsmitteln unlöslichen, in Anbetracht ihrer ungleich schwächeren Wirkung, als milde bezeichnet werden.

Im Allgemeinen wirken die Quecksilberoxydulverbindungen milder als die Quecksilberoxydverbindungen.

Erkennung. Das Quecksilber und seine Verbindungen kennzeichnen sich zunächst dadurch, dass sie beim Erhitzen sich ohne Ausnahme vollständig verflüchtigen. Alle Quecksilberverbindungen ohne Ausnahme liefern als Zersetzungsproduct metallisches Quecksilber, wenn sie gemengt mit wasserfreiem kohlensaurem Natrium oder mit Aetzkalk oder mit Natronkalk oder mit Cyankalium erhitzt werden. Nimmt man dieses Erhitzen in einem engen Glasröhrchen vor, so setzt sich das abgeschiedene Quecksilber an den oberen, kälteren Theilen desselben in Gestalt eines grauen, aus kleinen Metallkügelchen (bei kleinen Mengen mit der Loupe erkennbar) bestehenden Anfluges ab. Bringt man diesen Anflug von Quecksilber vorsichtig mit Joddampf in Berührung (s. unten), so gehen die Quecksilberkügelchen in festes rothes Quecksilberjodid über.

Die Salze des Quecksilbers zeigen gegen Reagentien zum Theil ein sehr verschiedenes Verhalten, je nachdem dieselben als Oxydul- oder Mercurosalze, oder als Oxyd- oder Mercurisalze aufzufassen sind.

a) Erkennung der Quecksilberoxydul- oder Mercurosalze.

Die Quecksilberoxydulsalze lösen sich nur zum Theil in Wasser auf, die darin unlöslichen werden jedoch durch starke Mineralsäuren oder durch Königswasser gelöst. Die in Wasser löslichen Quecksilberoxydulverbindungen zeigen saure Reaction und besitzen einen herben, metallischen Geschmack. Auf Zusatz von viel Wasser zerfallen dieselben in basische, in Wasser unlösliche Salze.

Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium scheiden aus den Quecksilberoxydulsalzlösungen einen schwarzen, nur in Königswasser löslichen Niederschlag ab, welcher aus einem Gemenge von Quecksilbersulfid und fein vertheiltem metallischem Quecksilber, nicht etwa aus Quecksilbersulfür: Hg^2S, besteht. In Schwefelammonium ist dieser Niederschlag unlöslich; durch Digestion mit stark gelbem Schwefelammonium geht derselbe in Quecksilbersulfid über. Beim Kochen jenes Gemenges aus Quecksilbersulfid und Quecksilber mit starker Salpetersäure entsteht eine weisse, in Salpetersäure unlösliche Verbindung von Quecksilbersulfid mit salpetersaurem Quecksilberoxyd: $2HgS + Hg(NO^3)^2$, während salpetersaures Quecksilberoxyd: $Hg(NO^3)^2$, in Lösung geht.

Salzsäure und lösliche Chlormetalle fällen aus den Lösungen der Quecksilberoxydulsalze weisses, pulveriges Quecksilberchlorür (Calomel): Hg^2Cl^2, welches in kalter Salzsäure und Salpetersäure unlöslich ist, sich aber in Chlorwasser und in Königswasser auflöst. Ammoniak, Kalium- und Natriumhydroxyd schwärzen jenen Niederschlag.

Jodkalium scheidet aus Quecksilberoxydulsalzlösungen grünlichgelbes Quecksilberjodür: Hg^2J^2, ab, welches in einem Ueberschusse des Fällungsmittels, unter Abscheidung von metallischem Quecksilber, löslich ist.

Durch Zusatz von Kalium- und Natriumhydroxyd, ebenso von Kalk- und Barytwasser, wird aus den Lösungen der Quecksilberoxydulsalze schwarzes, im Ueberschusse der Fällungsmittel unlösliches Quecksilberoxydul: Hg^2O, abgeschieden, welches am Lichte oder beim Erwärmen leicht in Quecksilberoxyd und metallisches Quecksilber zerfällt. Auch Ammoniakflüssigkeit und kohlensaures Ammonium verursachen einen schwarzen Niederschlag, welcher jedoch neben Quecksilberoxydul noch metallisches Quecksilber und stickstoffhaltige Verbindungen enthält.

Durch Kochen mit Salpetersäure werden sämmtliche Quecksilberoxydulverbindungen in Quecksilberoxydsalze übergeführt.

b) Erkennung der Quecksilberoxyd- oder Mercurisalze.

Die Quecksilberoxydsalze sind zum Theil in Wasser löslich, zum Theil lösen sie sich erst auf Zusatz von Säuren auf. Die in Wasser löslichen Salze besitzen saure Reaction und einen widrigen, metallischen, ätzenden Geschmack. Die schwefelsauren und salpetersauren Salze des Quecksilberoxyds werden durch heisses Wasser in saure: sich lösende, und in basische: unlösliche, Verbindungen zerlegt.

Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium geben, in geringer Menge den Quecksilberoxydsalzlösungen zugesetzt, zunächst einen weissen Niederschlag, welcher aus einer Doppelverbindung von Quecksilbersulfid mit dem betreffenden Oxydsalze besteht, z. B. $2HgS + HgCl^2$;

$2HgS + Hg(NO^3)^2$ etc. Bei weiterem Zusatze von Schwefelwasserstoff oder von Schwefelammonium werden diese weissen Niederschläge allmälig gelb, braun und schliesslich schwarz gefärbt, indem als Endproduct schwarzes Quecksilbersulfid: HgS, resultirt. Das Quecksilbersulfid ist zum Unterschiede von allen anderen Schwefelmetallen in Salpetersäure, selbst beim Kochen damit, vollständig unlöslich. Durch anhaltendes Kochen mit concentrirter Salpetersäure wird das schwarze Sulfid in die weisse, unlösliche Verbindung $2HgS + Hg(NO^3)^2$ (siehe Quecksilberoxydulsalze) verwandelt. Schwefelammonium löst das Quecksilbersulfid nicht auf, dagegen ist es in Schwefelkalium und in Schwefelnatrium, namentlich bei Gegenwart von Kalium- und Natriumhydroxyd, leicht in Gestalt von Doppelverbindungen: $HgS + K^2S$, $HgS + Na^2S$, löslich. Aus diesen Lösungen wird durch viel Wasser, ebenso durch Einleiten von Schwefelwasserstoff, wieder schwarzes Quecksilbersulfid ausgeschieden. Durch Digestion mit gelbem Schwefelammonium geht zuweilen das schwarze, amorphe Quecksilbersulfid in rothes, krystallinisches Quecksilbersulfid: Zinnober, über.

Von Königswasser wird das Quecksilbersulfid leicht in Gestalt von Quecksilberchlorid gelöst.

Durch Salzsäure und durch lösliche Chlormetalle werden die Quecksilberoxydsalze nicht gefällt. Jodkalium scheidet daraus rothes Quecksilberjodid: HgJ^2, ab, welches in einem Ueberschusse des Fällungsmittels als farblose Doppelverbindung: $HgJ^2 + KJ$, gelöst wird.

Kalium- und Natriumhydroxyd scheiden aus den Lösungen der Quecksilberoxydsalze zunächst braunrothe basische Verbindungen ab, die bei weiterem Zusatze in gelbes Quecksilberoxyd: HgO, übergehen.

Ammoniakflüssigkeit fällt aus den Quecksilberoxydsalzlösungen weisse, stickstoffhaltige Verbindungen, z. B.: NH^2HgCl, NH^2HgNO^3, NH^2HgSO^4 etc. Aehnlich verhält sich kohlensaures Ammonium.

Zinnchlorür scheidet sowohl aus den Lösungen der Quecksilberoxydulsalze, als auch denen der Quecksilberoxydsalze zunächst weisses Quecksilberchlorür (Calomel) ab, welches durch einen Ueberschuss des Fällungsmittels, namentlich beim Erwärmen, in graues metallisches Quecksilber übergeht (s. S. 364).

Taucht man in die Lösung eines Quecksilberoxydulsalzes oder in die eines Quecksilberoxydsalzes ein blankes Kupferblech oder einen Kupferdraht ein, so überziehen sich dieselben mit einer grauen Schicht von metallischem Quecksilber. Reibt man den grauen Ueberzug mit etwas Fliesspapier, so nimmt derselbe eine silberweisse Farbe an, die beim Glühen, in Folge der Verflüchtigung des Quecksilbers, wieder verschwindet.

Auch durch Eisen, Zink, Zinn, Blei, Wismuth, Cadmium kann das Quecksilber aus den Lösungen seiner Oxydul- und Oxydsalze vollständig

als Metall abgeschieden werden. Dasselbe gilt in der Wärme von den Lösungen der phosphorigen Säure, der schwefligen Säure, der Ameisensäure etc.

Nachweis des Quecksilbers in gerichtlichen Fällen.

Um das Quecksilber bei Gegenwart grösserer oder kleinerer Mengen von organischen Substanzen — in toxicologischen Fällen — nachzuweisen, bringt man das sorgfältig zerkleinerte Untersuchungsobject in einen Kolben und unterwirft dasselbe mittelst Salzsäure und chlorsaurem Kalium der Oxydation (s. S. 287).

Um eine Verflüchtigung von etwa gebildetem Quecksilberchlorid zu vermeiden, ist der zur Oxydation verwendete Kolben mit einem Korke zu verschliessen, in welchen ein 60 bis 80 cm langes, aufrecht stehendes Glasrohr — Steigrohr — eingepasst ist. Die auf diese Weise erhaltene salzsaure Lösung sättigt man, nach der Entfernung des freien Chlors mittelst Einleitens von Kohlensäureanhydrid, mit Schwefelwasserstoffgas und überlässt die Mischung 24 Stunden der Ruhe. Nach Verlauf dieser Zeit hat das etwa vorhanden gewesene Quecksilber sich in Gestalt eines schwarzen Niederschlages von Schwefelquecksilber: HgS, abgeschieden, welcher abzufiltriren, auszuwaschen und zur weiteren Untersuchung zu verwenden ist.

Ist die Menge des vorhandenen Quecksilbers keine zu geringe, so wird der durch Schwefelwasserstoff erzeugte Niederschlag zunächst eine weisse Farbe besitzen, die erst bei weiterer Einwirkung in Gelb, Braun und schliesslich in Schwarz übergeht (s. S. 744).

Der auf diese Weise gewonnene Niederschlag von Schwefelquecksilber charakterisirt sich schon als solcher durch seine Unlöslichkeit in heisser Salzsäure und in heisser Salpetersäure. Zur weiteren Kennzeichnung löse man denselben in heisser Salzsäure, unter Zusatz von etwas Chlorwasser, auf, filtrire die erzielte Lösung, befreie dieselbe durch gelindes Erwärmen von freiem Chlor und verwende sie alsdann, ohne vorheriges Eindampfen (es könnte sich dabei etwas Quecksilberchlorid verflüchtigen), zu folgenden Reactionen:

1) Ein auf ein blankes Kupferblech gebrachter Tropfen der zu prüfenden Lösung verursacht nach kürzerer oder nach längerer Zeit einen grauweissen Fleck von ausgeschiedenem Quecksilber, welcher nach dem Abtrocknen und Reiben mit etwas Fliesspapier silberweiss und glänzend wird, beim Glühen des Kupfers aber verschwindet.

Zur Ausführung derselben Reaction kann auch zweckmässig ein blanker Kupferdraht, welchen man in eine Probe der quecksilberhaltigen Flüssigkeit eintaucht, Verwendung finden. Findet nach längerer Zeit keine Vermehrung des grauen Ueberzuges mehr statt, so trockne man den Draht mit Fliesspapier ab und erhitze den mit Quecksilber überzogenen Theil desselben in einem engen, unten zugeschmolzenen, längeren Glasröhrchen. Der grauweisse Ueberzug wird alsdann verschwinden, dagegen an den kälteren Theilen des Glasröhrchens sich ein grauer Anflug ansetzen, in welchem bei der Besichtigung mit der Loupe leicht kleine Quecksilberkügelchen zu erkennen sind.

Der Quecksilberanflug kann noch sichtbarer gemacht werden durch Ueberführung des Quecksilbermetalles in Quecksilberjodid. Zu diesem Behufe entfernt man den Kupferdraht wieder aus dem Glasröhrchen und bringt auf den Boden desselben ein Körnchen Jod. Lässt man das Röhrchen einige Zeit in

lauwarmem Wasser (30^0 bis 35^0) stehen, so verwandelt sich allmälig der graue Quecksilberüberzug in einen rothen, krystallinischen von Quecksilberjodid, welcher als *Corpus delicti* Verwendung finden kann.

In gleicher Weise wie durch einen Kupferdraht kann auch das Quecksilber durch einen blanken Eisendraht (ein Stück Stricknadel), welchen man an dem Theile, der in die quecksilberhaltige Flüssigkeit eingetaucht wird, mit Platindraht umwickelt hat, abgeschieden werden.

2) Bringt man ein Tröpfchen der auf Quecksilber zu prüfenden Flüssigkeit auf eine Goldmünze und berührt das Gold an der betupften Stelle mit einem Zinkstäbchen, so bildet sich nach kürzerer oder längerer Zeit ein weisser Fleck von der Grösse des quecksilberhaltigen Tropfens.

3) Eine kleine Probe der zu prüfenden Flüssigkeit werde mit einigen Tropfen klarer, frisch bereiteter Zinnchlorürlösung gemischt. Bei Anwesenheit von Quecksilber tritt zunächst eine weisse Trübung von Quecksilberchlorür ein, welches bei Gegenwart von überschüssigem Zinnchlorür, namentlich beim Erwärmen, in graues metallisches Quecksilber verwandelt wird.

Durch die unter 1, 2 und 3 erörterten Reactionen lässt sich Quecksilber noch in einer Verdünnung von 1 : 40000 bis 1 : 50000 nachweisen.

Spuren von Quecksilberverbindungen können auch mittelst der Elektrolyse erkannt werden, indem man in die zu prüfende Flüssigkeit einen galvanischen Strom einleitet, dessen positiver Pol von einem Platinbleche, dessen negativer Pol von einem Golddrahte gebildet wird. Bei Anwesenheit von Quecksilber bekleidet sich der Golddraht allmälig mit einem grauen Ueberzuge von metallischem Quecksilber.

Ist nach vorstehenden Angaben Quecksilber in einem Untersuchungsobjecte gefunden worden, so ist es weiter von Wichtigkeit, zu entscheiden, ob dasselbe in Gestalt eines acuten oder eines milden Quecksilberpräparates vorhanden ist (s. S. 742). Es ist indessen diese Frage auf chemischem Wege nicht immer mit Sicherheit zu entscheiden, da häufig die milden Quecksilberpräparate sowohl im Organismus, als auch durch organische Substanzen überhaupt eine theilweise Umwandlung in acute erleiden.

Nachweis des Quecksilbers im Harn. 300 bis 500 ccm des zu prüfenden Harnes werden mit 1 bis 2 ccm Salzsäure angesäuert und alsdann mit einigen Gramm fein vertheilten Kupfers (durch Eisen aus Kupfervitriollösung gefälltes und gut ausgewaschenes Kupfer, oder in feinste Schnitzel geschnittenes dünnes Kupferblech: *Cuprum lamellatum*) eine Stunde lang digerirt. Das in dem Harne vorhanden gewesene Quecksilber schlägt sich auf dem Kupfer metallisch nieder und kann durch Erhitzen desselben weiter nachgewiesen werden. Zu diesem Behufe sammelt man das Kupfer auf einem Filter, wäscht es zunächst mit Wasser, dann mit Alkohol und schliesslich mit Aether aus und bringt es vollkommen trocken in ein nicht zu weites, etwa 15 cm langes, unten zugeschmolzenes Glasröhrchen, drückt den Inhalt auf ein möglichst kleines Volum zusammen und zieht alsdann das Glasröhrchen über dem Kupferinhalte in eine offene Capillare aus. Erhitzt man alsdann das Kupfer zum Glühen, so verflüchtigt sich das darauf niedergeschlagene Quecksilber und setzt sich als ein grauer Anflug in der Capillare an. Letzterer kann mit der Loupe oder durch Ueberführung in Quecksilberjodid (s. oben) weiter als Quecksilber erkannt werden. $\frac{1}{2}$ bis 1 mg Quecksilber lassen sich auf diese Weise in 300 bis 500 ccm Harn noch sicher nachweisen (Ludwig).

Quantitative Bestimmung des Quecksilbers. Um das Quecksilber quantitativ zu bestimmen, führt man dasselbe gewöhnlich in Quecksilbersulfid: HgS, oder in Quecksilberchlorür: Hg^2Cl^2, über.

a. Als Quecksilbersulfid. Behufs Bestimmung des Quecksilbers als Quecksilbersulfid ist es erforderlich, dass dasselbe in Gestalt eines Oxydsalzes in der betreffenden Lösung vorhanden sei, ferner, dass nicht gleichzeitig Körper zugegen sind, die ebenfalls durch Schwefelwasserstoff in saurer Lösung gefällt werden, oder die zersetzend auf den Schwefelwasserstoff einwirken, wie z. B. Eisenoxydsalze, chromsaure Salze, salpetrige Säure etc.

Durch die genügend verdünnte, schwach saure oder neutrale Quecksilberlösung, welche sich am geeignetsten in einer Kochflasche (s. Fig. 55, S. 110) befindet, leitet man zunächst etwa 10 Minuten lang Kohlensäureanhydrid, um die Luft aus der Quecksilberlösung und aus der Kochflasche zu verdrängen, und alsdann Schwefelwasserstoffgas bis zur vollständigen Fällung. Letztere kennzeichnet sich dadurch, dass sich die Flüssigkeit klärt und das gebildete Schwefelquecksilber sich schnell als ein schweres, schwarzes Pulver zu Boden setzt. Hierauf leite man durch die Flüssigkeit abermals Kohlensäureanhydrid und setze dieses Hindurchleiten so lange fort, bis kein Schwefelwasserstoffgeruch mehr zu bemerken ist. Schliesslich sammle man das Schwefelquecksilber auf einem gewogenen Filter (s. S. 193), wasche den Niederschlag mit reinem Wasser aus und trockne ihn bei 100^0 bis zum constanten Gewichte. Die Berechnung des auf diese Weise gefundenen Schwefelquecksilbers auf Quecksilber geschieht nach dem Ansatze:

$$\underset{(232)}{\mathrm{Hg\,S}} : \underset{(200)}{\mathrm{Hg}} = \text{gefundene Menge } \mathrm{Hg\,S} : x$$

b. Als Quecksilberchlorür. Die zu bestimmende Quecksilberlösung (gleichgültig ob Oxydul- oder Oxydsalz) wird zunächst mit Salzsäure bis zur stark sauren Reaction und alsdann mit phosphoriger Säure (durch Zerfliessen von Phosphor an feuchter Luft bereitet, s. S. 261 und 262) im Ueberschusse versetzt. Nachdem das Gemisch 12 Stunden lang, unter zeitweiligem Umrühren, bei gewöhnlicher Temperatur, jedenfalls unter 50^0, gestanden hat, sammelt man das gebildete Quecksilberchlorür auf einem gewogenen Filter (siehe S. 193), wäscht es mit Wasser bis zur neutralen Reaction aus, und trocknet es schliesslich bei 100^0 bis zum constanten Gewichte.

Bei Gegenwart von viel Salpetersäure ist die zu bestimmende Quecksilberlösung zuvor stark zu verdünnen. Die Berechnung des so gefundenen Quecksilberchlorürs auf Quecksilber geschieht nach dem Ansatze:

$$\underset{(471)}{\mathrm{Hg^2Cl^2}} : \underset{(400)}{2\,\mathrm{Hg}} = \text{gefundene Menge } \mathrm{Hg^2Cl^2} : x$$

Prüfung des Quecksilbers. Die Reinheit des Quecksilbers kennzeichnet sich schon durch das Aeussere desselben. Es habe eine vollkommen glänzende Oberfläche, hafte nicht an der Wandung der Aufbewahrungsgefässe und rolle leicht über weisses Papier hin, ohne dasselbe zu beschmutzen. Je mehr das Quecksilber mit einer grauen Haut überzogen ist, und je weniger rund die einzelnen Tröpfchen fliessen — einen Schweif nach sich ziehen —, um so unreiner ist dasselbe.

Beim Erhitzen in einem Porcellanschälchen (an einem gut ventilirten Orte) hinterlasse das Quecksilber keinen, oder doch nur einen kaum bemerkbaren Rückstand.

In verdünnter Salpetersäure löse sich das Quecksilber beim Erwärmen vollständig auf. Etwa vorhandenes Zinn oder Antimon bleiben als Oxyde ungelöst.

Anwendung. Das metallische Quecksilber findet eine ausgedehnte technische Verwendung, so z. B. zum Extrahiren von Gold und Silber

(Amalgamationsprocesse), zum Belegen des Spiegelglases, bei der Vergoldung und Versilberung im Feuer, zur Darstellung der Quecksilberverbindungen, als Sperrflüssigkeit bei volumetrischen Analysen, zum Füllen von Barometern und Thermometern etc.

Zur Füllung von Thermometern ist das Quecksilber besonders geeignet, einestheils wegen der gleichmässigen Ausdehnung, welche es durch Wärme, besonders zwischen 0^0 und 100^0 erleidet, anderntheils wegen seines niedrigen Gefrierpunktes, seines hohen Siedepunktes und des Nichthaftens am Glase.

Legirungen des Quecksilbers (Amalgame).

Das Quecksilber vereinigt sich mit zahlreichen Metallen zu Legirungen, welche gewöhnlich Amalgame genannt werden. Dieselben entstehen entweder durch directes Zusammenbringen von Quecksilber mit den zu legirenden Metallen, oder indem man Natriumamalgam mit den Lösungen der Chlorverbindungen der zu legirenden Metalle in Wechselwirkung treten lässt.

Kalium- und Natriumamalgam werden durch Eintragen von Kalium- oder Natriummetall in erwärmtes Quecksilber erhalten. Die Bildung dieser Amalgame erfolgt unter lebhafter Erhitzung. Auch Silber, Gold, Zinn, Zink, Blei, Wismuth, Cadmium, Kupfer lösen sich leicht, namentlich in fein vertheiltem Zustande, in erwärmtem Quecksilber auf, nicht dagegen Eisen, Mangan, Kobalt, Nickel. Die Amalgame letzterer Metalle werden, ebenso wie die des Baryums, Calciums, Strontiums und Ammoniums, durch Einwirkung ihrer Chlorverbindungen auf Natriumamalgam erhalten.

Verbindungen des Quecksilbers.

Haloidverbindungen.

Das Quecksilber verbindet sich mit den Halogenen Chlor, Brom, Jod und Fluor in je zwei Mengenverhältnissen. Von diesen Verbindungen entspricht die eine: Hg^2h^2, den Quecksilberoxydul- oder den Mercuroverbindungen, die andere: Hgh^2, den Quecksilberoxyd- oder Meruriverbindungen ($h = Cl, Br, J, F$).

Quecksilberchlorür: Hg^2Cl^2.

(Hg: 84,93, Cl: 15,07.)

Syn.: *Hydrargyrum chloratum mite, hydrargyrum muriaticum mite, calomelas, mercurius dulcis, aquila coelestis s. alba, draco mitigatus, leo mitigatus, manna metallorum, filius majae, panacea mercurialis, panchymagogum mercuriale*, Calomel, Mercurochlorid.

Geschichtliches. Der Calomel scheint schon im 16. Jahrhundert in mehr oder minder reinem Zustande zur arzneilichen Anwendung gelangt zu sein. Besondere Vorschriften zu seiner Bereitung gaben jedoch erst Oswald Croll 1608 und Beguin 1609. Die gegenwärtige Gewinnungsweise des Calomels durch Sublimation eines Gemisches von 4 Thln. Quecksilber mit 3 Thln. Quecksilberchlorid findet sich zuerst in der *Pharmacopoea edinburgensis*.

Die Darstellung des Quecksilberchlorürs auf nassem Wege lehrte Scheele im Jahre 1778. Die Zusammensetzung und die chemische Natur des Quecksilberchlorürs ist jedoch erst durch die Untersuchungen Davy's, 1809 bis 1810, näher bekannt geworden.

Die sonderbare Bezeichnung „Calomel" rührt aus dem 17. Jahrhundert her, wo man dieselbe von *καλομελας*: schön schwarz, ableitete.

Das Quecksilberchlorür entsteht, gemengt mit Quecksilberchlorid, durch directe Vereinigung von Chlor und Quecksilber. Es wird ferner gebildet bei der Einwirkung von phosphoriger Säure, von schwefliger Säure und von anderen reducirenden Körpern auf Quecksilberchlorid, sowie bei der Sublimation eines in äquivalenten Mengenverhältnissen bereiteten, innigen Gemenges von Quecksilberchlorid und metallischem Quecksilber. Auch aus der Lösung der Quecksilberoxydulsalze kann das Quecksilberchlorür durch Fällung mit Salzsäure oder mit löslichen Chlorverbindungen abgeschieden werden.

Sowohl das auf trocknem Wege, durch Sublimation bereitete Quecksilberchlorür: *Hydrargyrum chloratum mite sublimatum s. praeparatum*, als auch das auf nassem Wege, durch Fällung gewonnene: *Hydrargyrum chloratum mite praecipitatum*, hat eine arzneiliche Anwendung gefunden. Obschon beide Präparate, bei gleicher Reinheit, chemisch durchaus keine Verschiedenheiten zeigen, so macht sich doch eine solche bezüglich ihrer Wirkungsweise bemerkbar, indem der gefällte Calomel in Folge seiner feinen Vertheilung ungleich energischer auf den Organismus einwirkt, als der auf trocknem Wege bereitete. Für den inneren arzneilichen Gebrauch findet daher fast ausschliesslich nur der auf trocknem Wege bereitete Calomel: *Hydrargyrum chloratum mite sublimatum s. praeparatum*, Verwendung, wogegen der gefällte Calomel: *Hydrargyrum chloratum mite praecipitatum*, zu äusserlichen Zwecken, zu Augenstreupulver etc. an-

gewendet wird. Zu letzteren Zwecken wird auch der durch Dämpfe fein zertheilte Calomel: *Hydrargyrum chloratum mite vapore paratum*, benutzt.

a. Gefälltes Quecksilberchlorür.

Hydrargyrum chloratum mite praecipitatum s. via humida paratum.

Darstellung. *α.* In die filtrirte Auflösung von 3 Thln. Chlornatrium in der vier- bis fünffachen Menge destillirten Wassers giesse man unter Umrühren 100 Thle. officineller salpetersaurer Quecksilberoxydullösung (10 Thle. salpetersaures Quecksilberoxydul, 1,5 Thle. reine Salpetersäure, 88,5 Thle. Wasser):

$[Hg^2(NO^3)^2 + 2H^2O]$	$+ 2NaCl$	$= Hg^2Cl^2$	$+ 2NaNO^3$	$+ 2H^2O$
Salpeters. Quecksilberoxydul	Chlornatrium	Quecksilberchlorür	Salpetersaures Natrium	Wasser
(560)	(117)	(471)		

Um die Bildung von basisch salpetersaurem Quecksilberoxydul zu vermeiden, ist es erforderlich, einen Ueberschuss von Chlornatrium anzuwenden, ferner muss die Quecksilberoxydullösung in die Kochsalzlösung, und nicht umgekehrt, gegossen werden.

Den auf diese Weise erhaltenen Niederschlag von Quecksilberchlorür lasse man absetzen, giesse die darüber stehende klare Flüssigkeit ab, rühre ihn mit kaltem Wasser von Neuem an, lasse wieder absetzen und giesse die klare Flüssigkeit abermals ab. Diese Operationen werden so lange wiederholt, bis die abgegossene Lösung durch Silberlösung nur noch sehr wenig getrübt wird. Hierauf sammle man den Niederschlag auf einem Filter, befreie ihn durch Auswaschen noch vollständig von Chlornatrium etc. und trockne ihn alsdann bei mässiger Wärme zwischen Fliesspapier, bei Abschluss des Lichtes.

10 Thle. salpetersaures Quecksilberoxydul oder 100 Thle. officineller *Liquor hydrargyri nitrici oxydulati* werden theoretisch 8,41 Thle. Quecksilberchlorür liefern:

$$\underset{(560)}{[Hg^2(NO^3)^2 + 2H^2O]} : \underset{(471)}{Hg^2Cl^2} = 10 : x;\ x = 8{,}41.$$

β. Man löse Quecksilberchlorid in Wasser ungefähr im Verhältnisse von 1 : 50 auf und leite in diese auf 70° bis 80° C. erwärmte Lösung Schwefligsäureanhydrid bis zur Sättigung ein. Die stark nach Schwefligsäureanhydrid riechende Flüssigkeit werde hierauf noch eine Zeit lang digerirt, nach dem Erkalten alsdann der ausgeschiedene Calomel abfiltrirt und so lange mit warmem Wasser ausgewaschen, bis kein Quecksilberchlorid in dem Filtrate mehr nachzuweisen ist, also in einer Probe desselben weder starkes Schwefelwasserstoffwasser eine Braunfärbung, noch Zinnchlorürlösung eine Trübung mehr hervorruft. Hierauf werde der Calomel im Dunkeln zwischen Fliesspapier bei mässiger Temperatur getrocknet.

$2HgCl^2$	$+ SO^2$	$+ 2H^2O$	$= Hg^2Cl^2$	$+ 2HCl$	$+ H^2SO^4$
Quecksilberchlorid	Schwefligsäureanhydrid	Wasser	Quecksilberchlorür	Chlorwasserstoff	Schwefelsäure
(542)			(471)		

b. Sublimirtes Quecksilberchlorür.

Hydrargyrum chloratum mite sublimatum s. praeparatum s. laevigatum s. via sicca paratum.

Darstellung. 4 Thle. Quecksilberchlorid werden in einem Porcellan- oder Achatmörser mit 3 Thln. metallischen Quecksilbers so lange verrieben, bis keine Quecksilberkügelchen mehr wahrgenommen werden können. Um das Stäuben der Mischung zu vermeiden und die Einwirkung des Quecksilbers zu beschleunigen, befeuchte man dieselbe mit etwas Alkohol. Sind keine Quecksilberkügelchen mehr zu bemerken, so thue man die graue Mischung in eine flache Porcellanschale und erwärme sie so lange bedeckt im Sandbade an einem gut ventilirten Orte, bis alle Feuchtigkeit entwichen und die graue Farbe vollständig in eine hellgelbe übergegangen ist. Es findet hierbei schon vollständige Bildung von Quecksilberchlorür statt, während der kleine Ueberschuss von metallischem Quecksilber entweicht:

$HgCl^2$	$+$	Hg	$=$	Hg^2Cl^2
Quecksilber-chlorid		Quecksilber		Quecksilber-chlorür
(271)		(200)		(471)

4 Thle. Quecksilberchlorid würden zur vollständigen Umwandlung in Quecksilberchlorür nur 2,95 Thle. Quecksilber erfordern. Die Anwendung eines geringen Ueberschusses von metallischem Quecksilber (3 Thle. anstatt 2,95 Thle.) empfiehlt sich jedoch, einestheils wegen der kleinen Verunreinigungen des Quecksilbers, anderntheils um sicher zu sein, dass eine vollständige Ueberführung des Quecksilberchlorids in Quecksilberchlorür stattfinde.

Das in vorstehend beschriebener Weise erzeugte Quecksilberchlorür wird in Arzneigläsern, in Kolben oder in Retorten, welche im Sandbade erhitzt werden, der Sublimation unterworfen. Zu diesem Behufe füllt man die betreffenden gläsernen Sublimationsgefässe mit dem zu sublimirenden Calomel etwa $\frac{1}{4}$ an, senkt sie so weit in Sand ein, dass letzterer mehrere Centimeter höher steht als der Inhalt, mithin nur der obere Theil der Gefässe davon frei bleibt, und erhitzt alsdann das Sandbad mit ziemlich starkem Feuer. Die Oeffnung der Sublimationsgefässe schliesse man lose mit einem Stopfen aus Kreide oder Kohle. Bei richtiger Leitung der Erhitzung legt sich der sublimirende Calomel in der oberen, nicht von Sand bedeckten Hälfte der Sublimationsgefässe an, während die weniger flüchtigen oder feuerbeständigen Verunreinigungen auf dem Boden derselben zurückbleiben. Ist aller Calomel schliesslich sublimirt, der Boden des Sublimationsgefässes also leer, so ziehe man letzteres aus dem Sandbade heraus, nachdem es sich ein wenig abgekühlt hat, und sprenge den unteren Theil desselben durch Befeuchten mit etwas Wasser ab. Hierauf lasse man die obere Hälfte des Sublimationsgefässes, in welchem der sublimirte Calomel als eine feste, dicke Kruste sitzt, vollständig erkalten und stelle es so lange bei Seite, bis sich derselbe von selbst von dem Glase losgelöst hat.

Die auf diese Weise gewonnenen krystallinischen Calomelkrusten sind durch Zerreiben unter Wasserzusatz in einem unglasirten Porcellanmörser oder in einem Achat- oder Granitmörser und darauf folgendes Schlämmen mit Wasser

in ein möglichst feines Pulver zu verwandeln. Reibschalen aus Marmor, Serpentin oder Glas sind zum Zerreiben und Schlämmen des Calomels nicht anzuwenden.

Der fein zerriebene und geschlämmte Calomel werde schliesslich auf einem Filter gesammelt, und mit Wasser, zuletzt mit Alkohol so lange behufs Entfernung von beigemengtem Quecksilberchlorid ausgewaschen, bis im Filtrate weder durch Silberlösung, noch durch Schwefelwasserstoffwasser eine Trübung oder Schwärzung mehr hervorgerufen wird. Hierauf trockne man den Calomel unter Abschluss des Lichtes bei mässiger Wärme.

4 Thle. Quecksilberchlorid liefern, nach dem Verreiben mit der erforderlichen Menge Quecksilber, theoretisch 6,95 Thle. Quecksilberchlorür:

$$\underset{(271)}{HgCl^2} : \underset{(471)}{Hg^2Cl^2} = 4 : x;\ x = 6{,}95.$$

Bei der fabrikmässigen Darstellung von sublimirtem Calomel pflegt man an Stelle von Quecksilberchlorid schwefelsaures Quecksilberoxyd anzuwenden, dieses durch Verreiben mit Quecksilber in schwefelsaures Quecksilberoxydul überzuführen und letzteres mit Chlornatrium zu sublimiren. Zu diesem Behufe verreibt man 3 Thle. schwefelsaures Quecksilberoxyd (über dessen Bereitung s. unter Quecksilberchlorid), unter Befeuchten mit etwas Wasser, mit 2 Thln. metallischen Quecksilbers, bis keine Metallkügelchen mehr wahrzunehmen sind, fügt nach dem Trocknen $1^1/_2$ Thle. Chlornatrium zu und sublimirt alsdann das innige Gemenge in Kolben oder Retorten, wie oben erörtert wurde:

$HgSO^4$	+	Hg	=	Hg^2SO^4
Schwefelsaures Quecksilberoxyd (296)		Quecksilber (200)		Schwefelsaures Quecksilberoxydul (496)

Hg^2SO^4	+	$2\,NaCl$	=	Hg^2Cl^2	+	Na^2SO^4
Schwefels. Quecksilberoxydul (496)		Chlornatrium (117)		Quecksilberchlorür (471)		Schwefels. Natrium

c. In Dampfform zertheilter Calomel.

Hydrargyrum chloratum mite vapore paratum, Calomel à la vapeur.

Unter diesen Bezeichnungen findet ein sehr fein vertheilter, sublimirter Calomel arzneiliche Anwendung, dessen Darstellung gewöhnlich in chemischen Fabriken und nur höchst selten im pharmaceutischen Laboratorium geschieht. Die Darstellungsweise besteht darin, dass man in einem thönernen Ballon Calomeldämpfe und Wasserdämpfe sich begegnen lässt, oder dass man Calomeldampf durch einen stark erwärmten Luftstrom in einen weiten Raum fortführt und so eine Verdichtung desselben zu einem äusserst feinen, weissen Pulver herbeiführt.

Der auf diese Weise fein zertheilte Calomel wird auf einem Filter oder Colatorium gesammelt, zunächst mit Wasser und schliesslich mit Alkohol behufs Entfernung kleiner Mengen von Quecksilberchlorid gewaschen und an einem mässig warmen, dunkeln Orte getrocknet.

Eigenschaften. Das natürlich vorkommende Quecksilberchlorür, das Quecksilberhornerz, bildet säulenförmige Krystalle des quadratischen Systemes. Das künstliche, durch Sublimation bereitete Queck-

silberchlorür setzt sich bei langsamer Abkühlung des Dampfes ebenfalls in leicht zerreiblichen, weissen Krystallen des quadratischen Systemes an vom specif. Gewichte 6,99. Bei rascher Abkühlung des Calomeldampfes resultiren durchscheinende, faserig-krystallinische, schwere Massen. Gerieben giebt der sublimirte Calomel einen gelben Strich und ein gelbes, schweres, kaum stäubendes Pulver, welches unter dem Mikroskope betrachtet, aus durchscheinenden, kleineren oder grösseren Bruchstücken von Krystallen besteht.

Ist der sublimirte Calomel durch Dämpfe fein zertheilt, so bildet er ein zartes, weisses, erst durch den Druck des Pistilles im Porcellanmörser gelb werdendes, staubiges Pulver, welches unter dem Mikroskope in fast undurchsichtigen oder nur an den Kanten durchscheinenden, kleinen, unregelmässigen Partikelchen erscheint, die mit einigen durchscheinenden Krystallen oder Krystallbruchstücken vermischt sind.

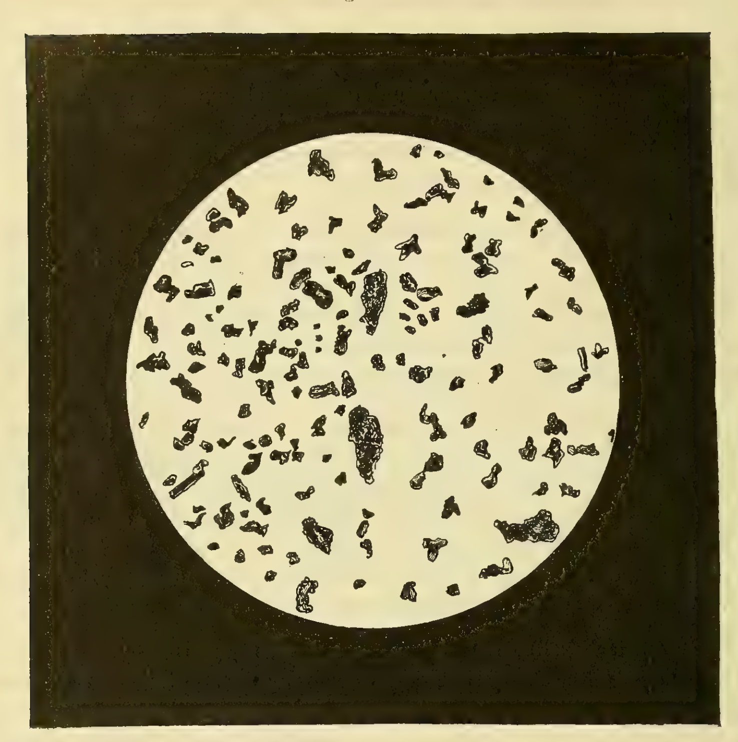
Das durch Fällung bereitete Quecksilberchlorür ist dem durch Dämpfe zertheilten ähnlich, jedoch ist seine Vertheilung eine noch feinere als die jenes Präparates. Dasselbe ist ein zartes, weisses, durch starken Druck mit dem Pistille im Porcellanmörser ebenfalls gelb werdendes, kaum stäubendes Pulver, welches unter dem Mikroskope betrachtet aus kleinen, undurchsichtigen, amorphen Partikelchen besteht, wenn das Präparat aus salpetersaurem Quecksilberoxydul bereitet wurde.

Der aus Quecksilberchlorid mittelst Schwefligsäureanhydrid bereitete Calomel zeigt unter dem Mikroskope ebenfalls krystallinische Beschaffenheit. Dasselbe gilt von dem Calomel, welcher durch Einwirkung von phosphoriger Säure auf kalte, salzsäurehaltige Quecksilberchloridlösung gebildet wird. Die Formen, welche der nach den beiden letzten Bereitungsweisen erhaltene Calomel bei der Betrachtung unter dem Mikroskope zeigt, sind jedoch wesentlich verschieden von denen des sublimirten, präparirten Calomels (vgl. unten).

Nachstehende Abbildungen (Fig. 119, 120, 121) mögen die verschiedenen Formen des gewöhnlich arzneilich angewendeten Calomels, in denen derselbe, je nach der Bereitungsweise, bei 500facher Vergrösserung unter dem Mikroskope erscheint, veranschaulichen.

Die Formen, welche der durch Schwefligsäureanhydrid und durch phosphorige Säure aus Quecksilberchloridlösung abgeschiedene Calomel unter dem Mikroskope zeigt, sind verschieden je nach der Concentration und der Temperatur der betreffenden Lösungen. Nachstehende Abbildungen (Fig. 122, 123, 124, 125) illustriren die am häufigsten auftretenden Formen dieses aus Quecksilberchlorid dargestellten, arzneilich meist nicht angewendeten Calomels.

Fig 119.

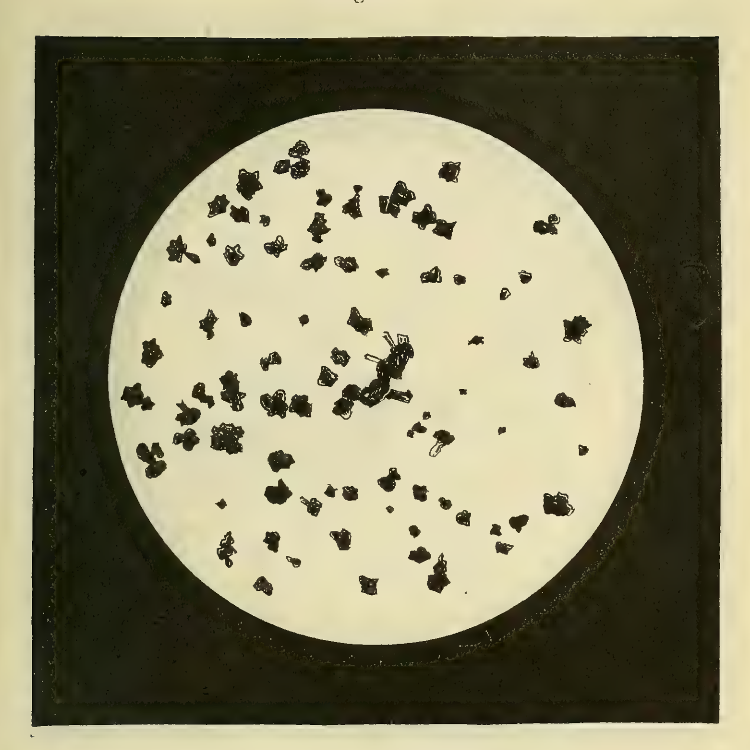


Sublimirter, präparirter Calomel
(*Hydrargyrum chloratum mite praeparatum*).

Findet die Abscheidung des Calomels durch Schwefligsäureanhydrid aus verdünnter Quecksilberchloridlösung bei gewöhnlicher Temperatur statt, so zeigt derselbe meist die durch Fig. 124 und 125 illustrirten Formen.

Das Quecksilberchlorür ist ohne Geschmack und ohne Wirkung auf Lackmuspapier. In Wasser, Alkohol, Aether und in verdünnten Säuren ist der Calomel in der Kälte unlöslich, beim Kochen damit erleidet er jedoch eine theilweise Zersetzung. Beim Erhitzen nimmt das Quecksilberchlorür eine gelbe Farbe an. Bei nahezu Rothguth verwandelt es sich in einen farblosen Dampf, ohne vorher zu schmelzen. Das specifische Gewicht des Calomeldampfes wurde als 8,21 (Luft = 1) oder 118,63 (H = 1) gefunden, woraus sich die Formel desselben als: $HgCl$, entsprechend dem Moleculargewichte 235,5 (s. S. 68), ableiten würde. Es scheint dieses niedrige specifische Gewicht [die Formel Hg^2Cl^2 würde dem specif. Gewichte 235,5 (H = 1), und dem Moleculargewichte 471

Fig. 120.



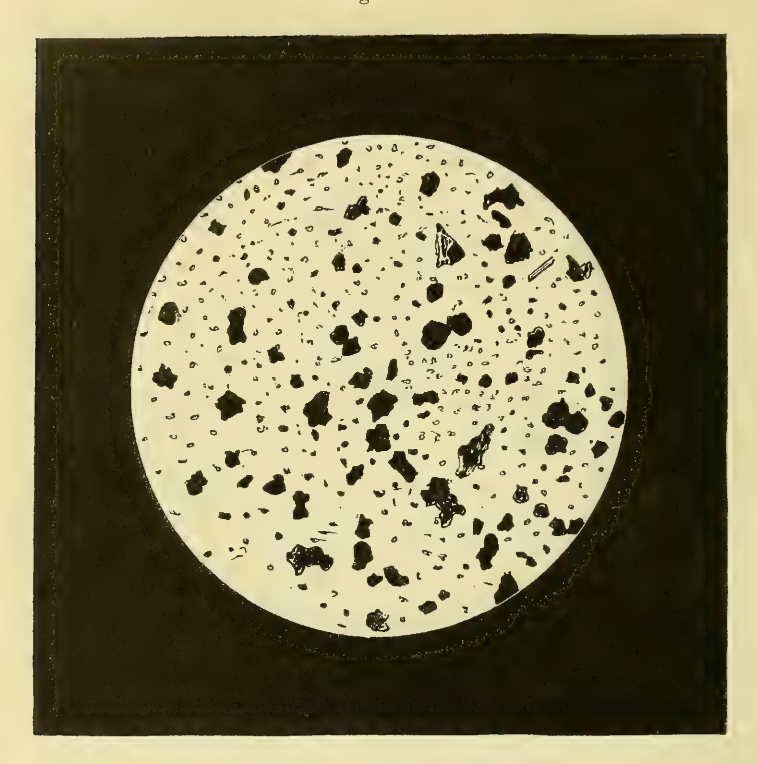
Durch Dämpfe zertheilter Calomel
(*Hydrargyrum chloratum mite vapore paratum*).

entsprechen] in dem Umstande eine Erklärung zu finden, dass der Dampf des Quecksilberchlorürs in Folge einer Dissociation nur aus einem Gemenge gleicher Volume Quecksilberchlorid- und Quecksilberdampf besteht, die bei Erniedrigung der Temperatur sich wieder zu Quecksilberchlorür vereinigen:

1 Vol. Hg	= 100		2 Vol. Hg	= 200	
½ „ Cl	= 17,75		1 „ Cl	= 35,5	
1 Vol. HgCl	= 117,75		1 Vol. Hg^2Cl^2	= 235,5	

1 Vol. Hg	= 100
1 „ $HgCl^2$	= 135,5
2 Vol. Calomeldampf	= 235,5
1 „ „	= 117,75

Fig. 121.



Durch Chlornatrium gefällter Calomel
(*Hydrargyrum chloratum mite praecipitatum*).

Wird die Sublimation des Calomels mehrfach wiederholt, so findet in der That eine theilweise Zerlegung desselben in Quecksilber und Quecksilberchlorid statt, welches der sublimirten Masse nach dem Erkalten durch Wasser entzogen werden kann. Eine gleiche Zersetzung erleidet der Calomel allmälig im Lichte und nimmt er in Folge dessen eine graue Färbung an. Der Calomel werde daher geschützt vor Licht aufbewahrt!

Auch organische Substanzen veranlassen, wenn sie mit Quecksilberchlorür einige Zeit in inniger Berührung, namentlich bei Gegenwart von Feuchtigkeit sind, eine Zerlegung in Quecksilberchlorid und Quecksilber. Zu diesen Körpern zählt auch der Rohrzucker, welcher bei längerer Berührung mit Calomel (z. B. in Calomelpulvern), namentlich im feuchten Zustande, leicht eine Bildung von Quecksilberchlorid veranlasst. Von geringerem Einflusse scheint der Milchzucker zu sein.

Fig. 122.



Calomel, durch Schwefligsäureanhydrid aus verdünnter Quecksilberchloridlösung bei 70⁰ bis 80⁰ C. abgeschieden.

Kocht man den Calomel anhaltend mit Wasser oder mit Alkohol, so schwärzt er sich allmälig in Folge einer Ausscheidung von metallischem Quecksilber, während entsprechende Mengen von Quecksilberchlorid in Lösung gehen:

$$Hg^2Cl^2 = Hg + HgCl^2.$$

Diese Zersetzung des Calomels findet in noch reichlicherem Maasse statt, wenn derselbe mit den Lösungen der Chloralkalimetalle, wie mit Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorammonium gekocht wird. Auf die Einwirkung dieser im Organismus sich findenden Verbindungen ist zum Theil die Resorption des Calomels bei der Anwendung als Arzneimittel zurückzuführen.

Kochende Salzsäure führt das Quecksilberchlorür allmälig in Quecksilberchlorid, unter Abscheidung von Quecksilber, über. Heisse Salpetersäure löst es unter Entwickelung von Stickoxyd in Gestalt von Quecksilberchlorid und salpetersaurem Quecksilberoxyd. Concentrirte Schwefel-

Fig. 123.



Calomel, durch Schwefligsäureanhydrid aus concentrirter Quecksilberchloridlösung bei 30° bis 35° abgeschieden.

säure verändert den Calomel in der Kälte nicht, beim Kochen findet eine Entwickelung von Schwefligsäureanhydrid statt, begleitet von einer Bildung von Quecksilberchlorid und schwefelsaurem Quecksilberoxyd.

Chlor verwandelt das Quecksilberchlorür in Quecksilberchlorid, ebenso Brom und Jod, letztere unter gleichzeitiger Bildung von Brom-, bezüglich Jodquecksilber. Wässerige Blausäure führt den Calomel mit Leichtigkeit in Quecksilbercyanid, Quecksilber und Salzsäure über.

Die ätzenden Alkalien und alkalischen Erden, ebenso die kohlensauren Alkalien, sowie gebrannte Magnesia schwärzen das Quecksilberchlorür bei Gegenwart von Wasser schon in der Kälte, unter Abscheidung von schwarzem Quecksilberoxydul. Saures kohlensaures Kalium und saures kohlensaures Natrium wirken in der Kälte nicht auf Calomel ein. Kohlensaures Calcium, Baryum, Strontium und Magnesium sind in der Kälte ohne Einwirkung, in der Wärme findet allmälig eine theilweise Zerlegung des Calomels zu Quecksilberoxydul statt.

Fig. 124.



Calomel, bei gewöhnlicher Temperatur aus salzsäurehaltiger Quecksilberchlorid-lösung durch phosphorige Säure abgeschieden.

Jodkalium verwandelt das Quecksilberchlorür zunächst in Quecksilberjodür, welches dann mit einem Ueberschusse von Jodkalium sich zu Quecksilber und Quecksilberjodid, bezüglich zu löslichem Quecksilberjodid-Jodkalium umsetzt.

Mischt man den Calomel mit Goldschwefel oder mit Kermes, so findet auch bei Abschluss von Feuchtigkeit eine allmälige Umsetzung zu Antimonchlorid und Schwefelquecksilber statt. Schwarzes Schwefelantimon zeigt keine Einwirkung auf das Quecksilberchlorür, ebensowenig in der Kälte der Schwefel.

Beim Schütteln des Calomels mit wässerigem Ammoniak entsteht neben Salmiak ein schwarzes Pulver von Mercuroammoniumchlorid: NH^2Hg^2Cl:

$$Hg^2Cl^2 + 2\,NH^4OH = NH^2Hg^2Cl + NH^4Cl + 2\,H^2O.$$

Fig. 125.



Calomel, bei gewöhnlicher Temperatur aus salzsäurehaltiger Quecksilberchloridlösung durch phosphorige Säure abgeschieden.

Die Umsetzung entspricht jedoch nicht vollständig der vorstehenden Gleichung, da in dem ammoniakalischen Filtrate noch Quecksilber in beträchtlicher Menge vorhanden ist.

Das Mercuroammoniumchlorid ist aufzufassen als Chlorammonium: NH^4Cl, in dem 2 Atome Wasserstoff durch den zweiwerthigen Atomcomplex $Hg^2 = \begin{matrix} Hg- \\ | \\ Hg- \end{matrix}$ ersetzt sind. Dasselbe ist ein grauschwarzes, bei gewöhnlicher Temperatur sich nicht veränderndes Pulver, welches in Wasser unlöslich ist. Beim Erhitzen zerfällt das Mercuroammoniumchlorid in Quecksilberchlorür, Quecksilber, Ammoniak und Stickstoff. Wird über trocknen Calomel trocknes Ammoniak geleitet, so entsteht Quecksilberchlorür-Ammoniak, eine schwarze pulverige Verbindung von der Zusammensetzung $Hg^2Cl^2 + 2\,NH^3$.

Auch durch kohlensaures Ammonium wird das Quecksilberchlorür in schwarze, stickstoffhaltige Verbindungen übergeführt.

Prüfung. Bei der Prüfung des Calomels ist zunächst darauf zu sehen, dass derselbe in der richtigen Weise bereitet ist, dass also ein zum innerlichen Gebrauche bestimmtes Präparat nur durch Sublimation und darauf folgendes Präpariren und Schlämmen dargestellt ist etc. Die drei im Handel befindlichen Calomelsorten: *Hydrargyrum chloratum mite laevigatum*, *Hydrargyrum chloratum mite praecipitatum* und *Hydrargyrum chloratum mite vapore paratum* unterscheiden sich, wie oben erörtert, durch die Farbe und durch die Beschaffenheit, welche sie unter dem Mikroskope zeigen.

Die sonstige gute Beschaffenheit der drei Calomelsorten ergiebt sich durch die feine Vertheilung und durch folgende Merkmale:

1) Eine Probe des zu prüfenden, vollkommen trocknen Calomels verflüchtige sich beim Erhitzen in einem trocknen Reagensglase vollständig, ohne vorher zu schmelzen und ohne dabei ammoniakalische Dämpfe: weisser Präcipitat —, oder saure Dämpfe: salpetersaures Quecksilberoxydul — auszustossen. Bei Anwesenheit von Feuchtigkeit erleidet der Calomel bei der Ausführung vorstehender Probe leicht unter Abspaltung von Salzsäure eine Zersetzung!

2) Mit warmem Wasser geschüttelt, liefere der Calomel ein Filtrat, welches weder auf Zusatz von salpetersaurer Silberlösung eine Trübung, noch durch starkes Schwefelwasserstoffwasser eine Färbung: Quecksilberchlorid — erleide. Beim Verdampfen des wässerigen Calomelauszuges verbleibe ferner kein Rückstand: lösliche Salze.

In noch empfindlicherer Weise als durch Schwefelwasserstoffwasser kann der wässerige Calomelauszug auf Quecksilberchlorid durch Zinnchlorür geprüft werden, dessen frisch bereitete, Salzsäure enthaltende Lösung bei Anwesenheit von Quecksilberchlorid eine weisse, beim Erwärmen grau werdende Trübung veranlasst.

3) Uebergiesst man das zu prüfende Quecksilberchlorür mit Kali- oder Natronlauge, so trete beim Erwärmen keine Entwickelung von Ammoniak ein: weisser Präcipitat. Die Anwesenheit der letzteren Verbindung würde sich auch durch die Löslichkeit derselben in Essigsäure erkennen lassen. Schwefelwasserstoffwasser bewirke daher in dem Essigsäureauszuge des Calomels keine Schwärzung.

4) Die Anwesenheit von metallischem Quecksilber im Calomel macht sich zuweilen schon durch die graue Farbe desselben bemerkbar. Dieselbe kann ferner dadurch nachgewiesen werden, dass man den Calomel in der Kälte mit reiner Salpetersäure, welche mit einem gleichen Volume Wassers verdünnt ist, schüttelt. Hierdurch wird das metallische Quecksilber gelöst und kann in dem Filtrate durch Schwefelwasserstoffwasser erkannt werden.

Quecksilberchlorid: $HgCl^2$.

(Hg: 73,80, Cl: 26,20.)

Syn.: *Hydrargyrum bichloratum corrosivum*, *hydrargyrum muriaticum corrosivum*, *mercurius sublimatus corrosivus*, ätzendes Quecksilberchlorid, ätzendes Quecksilbersublimat, Sublimat, Aetzsublimat, Mercurichlorid.

Geschichtliches. Bereits Geber gab im 8. Jahrhundert eine Vorschrift zur Darstellung des Quecksilberchlorids, welches er durch Subli-

mation von Quecksilber mit Eisenvitriol, Alaun, Kochsalz und Salpeter bereitete. Auch andere arabische Chemiker, wie Rhases, Avicenna etc. kannten das Quecksilberchlorid und bereiteten es ebenso wie die Mehrzahl der späteren Chemiker nach einer Methode, welche der von Geber sehr ähnlich war.

Die jetzt im Grossen angewendete Methode der Darstellung von Quecksilberchlorid durch Sublimation eines Gemenges von schwefelsaurem Quecksilberoxyd und Chlornatrium rührt von Kunkel aus dem Jahre 1716 her. Die Zusammensetzung und die chemische Natur des Quecksilberchlorids ist zuerst durch Davy 1809 und 1810 näher bekannt geworden.

Das Quecksilberchlorid entsteht durch directe Vereinigung von Quecksilber und Chlor, wenn letzteres im Ueberschusse vorhanden ist. Dasselbe wird ferner erhalten durch Lösen von Quecksilberoxyd in Salzsäure oder von metallischem Quecksilber in Königswasser.

Im Grossen wird das Quecksilberchlorid gewöhnlich durch Sublimation eines Gemenges von schwefelsaurem Quecksilberoxyd und Chlornatrium bereitet.

Darstellung. Um kleine Quantitäten von Quecksilberchlorid zu bereiten, löse man 10 Thle. Quecksilberoxyd, unter Anwendung von Wärme, in 14 Thln. reiner Salzsäure (von 25 Proc. HCl), welche mit dem doppelten Volum Wassers verdünnt ist:

HgO	+	$2HCl$	=	$HgCl^2$	+	H^2O
Quecksilberoxyd		Chlorwasserstoff		Quecksilberchlorid		Wasser
(216)		(73 = 292 von 25 Proc.)		(271)		

Nach erfolgter Lösung werde die Flüssigkeit heiss filtrirt und zur Krystallisation bei Seite gestellt. Die ausgeschiedenen Krystalle sammle man auf einem Trichter und trockne dieselben nach dem vollständigen Abtropfen bei mässiger Wärme zwischen Fliesspapier. Aus der Mutterlauge können durch Eindampfen weitere Krystallisationen erzielt werden. 10 Thle. Quecksilberoxyd liefern theoretisch 12,5 Thle. Quecksilberchlorid:

$$\underset{(216)}{HgO} : \underset{(271)}{HgCl^2} = 10 : x;\ x = 12{,}5.$$

Auch durch Lösen von 1 Thl. metallischen Quecksilbers in einem erwärmten Gemische aus 2 Thln. reiner Salzsäure (von 25 Proc. HCl) und 1 Thl. reiner Salpetersäure (von 30 Proc. HNO^3), Eindampfen der derartig bereiteten Lösung zur Trockne und Umkrystallisiren des Verdampfungsrückstandes aus heissem Wasser, lässt sich das Quecksilberchlorid im Kleinen bereiten:

$3Hg$	+	$6HCl$	+	$2HNO^3$
Quecksilber		Chlorwasserstoff		Salpetersäure
(600)		(219 = 876 v. 25 Proc.)		(126 = 420 v. 30 Proc.)

=	$3HgCl^2$	+	$2NO$	+	$4H^2O$
	Quecksilberchlorid		Stickoxyd		Wasser
	(813)				

1 Thl. reines metallisches Quecksilber liefert der Theorie nach 1,35 Thle. Quecksilberchlorid:

$$\underset{(200)}{Hg} : \underset{(271)}{HgCl^2} = 1 : x;\ x = 1{,}35$$

Im Grossen wird das Quecksilberchlorid durch Sublimation eines innigen Gemisches aus schwefelsaurem Quecksilberoxyd und Chlornatrium bereitet.

Behufs Darstellung des schwefelsauren Quecksilberoxyds kocht man 4 Thle. metallischen Quecksilbers mit 5 Thln. englischer Schwefelsäure so lange, bis eine Probe der erzielten Lösung beim Eintragen in verdünnte Salzsäure keine Trübung mehr erleidet, mithin kein schwefelsaures Quecksilberoxydul mehr vorhanden ist:

Hg	$+$	$2 H^2SO^4$	$=$	$HgSO^4$	$+$	SO^2	$+$	$2 H^2O$
Quecksilber		Schwefelsäure		Schwefelsaures		Schwefligsäure-		Wasser
(200)		(196)		Quecksilberoxyd		anhydrid		
				(296)				

Die Einwirkung der Schwefelsäure auf das Quecksilber erfolgt erst bei einer Temperatur, bei welcher dieselbe sich schon zum Theil verflüchtigt. Aus diesem Grunde muss zur Lösung des Quecksilbers ein Ueberschuss von Schwefelsäure angewendet werden.

Die Einwirkung der Schwefelsäure auf das Quecksilber wird wesentlich beschleunigt durch einen Zusatz von Salpetersäure. Man kocht daher gewöhnlich, behufs Darstellung von schwefelsaurem Quecksilberoxyd, 12 Thle. Quecksilber mit einem Gemische aus 6 Thln. Wasser, 6½ Thln. englischer Schwefelsäure und 10 Thln. reiner Salpetersäure (von 30 Proc. HNO^3) oder 6 Thln. roher Salpetersäure (von 50 Proc. HNO^3) so lange, bis eine Probe der erzielten Lösung sich klar in verdünnter Salzsäure löst:

$3 Hg$	$+$	$3 H^2SO^4$	$+$	$2 HNO^3$
Quecksilber		Schwefelsäure		Salpetersäure
(600)		(294)		(126 = 420 von 30 Proc.
				= 252 von 50 Proc.)

$= 3 HgSO^4$	$+$	$2 NO$	$+$	$4 H^2O$
Schwefelsaures		Stickoxyd		Wasser
Quecksilberoxyd				
(888)				

Die auf die eine oder auf die andere Weise dargestellte schwefelsaure Quecksilberoxydlösung wird zur vollständigen Trockne verdampft, der Rückstand mit seinem halben Gewichte Kochsalz und etwas Braunstein innig gemischt, um die Bildung von Quecksilberchlorür aus dem schwefelsauren Quecksilberoxydul, welches meist noch in kleiner Menge zugegen ist, zu verhindern, und das Ganze der Sublimation in flachen Glaskolben unterworfen. Letztere werden in Sand bis an den Hals eingesenkt und zunächst gelinde erhitzt, um alle Feuchtigkeit aus dem Inhalte zu entfernen. Alsdann werden die Kolben zur Hälfte von Sand befreit und so lange erhitzt, bis alles Quecksilberchlorid sich an den oberen Theilen derselben angesetzt hat. Nach dem Erkalten werden die Sublimationskolben zerschlagen und das gebildete Quecksilberchlorid herausgenommen:

$HgSO^4$	$+$	$2 NaCl$	$=$	$HgCl^2$	$+$	Na^2SO^4
Schwefels.		Chlornatrium		Quecksilber-		Schwefelsaures
Quecksilberoxyd		(117)		chlorid		Natrium
(296)				(271)		

Eigenschaften. Das sublimirte Quecksilberchlorid bildet weisse, undurchsichtige oder doch nur durchscheinende, krystallinische Massen, welche geritzt keinen gelben Strich und zerrieben kein gelblich-weisses, sondern ein rein weisses Pulver liefern: Unterschied vom Calomel. Aus Alkohol oder aus Wasser krystallisirt dasselbe in farblosen, rhombischen Prismen, die meist die Gestalt dünner Nadeln haben. Das specifische Gewicht des Quecksilberchlorids beträgt 5,3 bis 5,4. Das Quecksilberchlorid schmilzt bei 265° zu einer farblosen Flüssigkeit, welche gegen 300° sich in einen farblosen Dampf vom specif. Gewichte 9,38 (Luft = 1) oder 135,5 (H = 1) verwandelt.

Das Quecksilberchlorid löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in circa 16 Thln. Wassers zu einer stark giftigen Flüssigkeit von saurer Reaction und ätzendem, scharf metallischem Geschmacke.

100 Thle. Wasser lösen nach Poggiale:

bei 0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°	
5,73	6,57	7,39	8,43	9,62	11,34	13,86	17,29	24,3	37,05	53,96	Thle. $HgCl^2$.

Auch in $2^1/_3$ Thln. Alkohol und in 3 bis 4 Thln. Aether ist das Quecksilberchlorid bei gewöhnlicher Temperatur löslich. Die saure Reaction der wässerigen Quecksilberchloridlösung verschwindet auf Zusatz von Chlornatrium, Chlorammonium und anderen Chlormetallen. Am Lichte erleidet die wässerige Quecksilberchloridlösung allmälig eine Zersetzung, indem unter Entwickelung von Sauerstoff und Bildung von Salzsäure Calomel ausgeschieden wird:

$$2\,HgCl^2 + H^2O = Hg^2Cl^2 + 2\,HCl + O.$$

In heisser Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure ist das Quecksilberchlorid ebenfalls reichlich löslich, ohne selbst beim Kochen dadurch eine Veränderung zu erleiden.

Viele Metalle, wie Zink, Cadmium, Zinn, Kupfer, Blei, Eisen, Nickel, Silber, Wismuth, Antimon, Arsen, nicht aber Gold, entziehen der Quecksilberchloridlösung das Chlor ganz oder theilweise und scheiden in Folge dessen Quecksilber oder Quecksilberchlorür aus. Phosphorige und schweflige Säure scheiden aus Quecksilberchloridlösung in der Kälte oder bei mässiger Wärme ebenfalls Calomel, beim Kochen damit Quecksilber ab. Eine ähnliche Wirkung üben auch viele organische Substanzen aus, wie z. B. Zucker, Brechweinstein, weinsaure Salze, ameisensaure Salze, ätherische Oele. Licht und Wärme fördern die Zersetzung.

Aetzende Alkalien und ätzende alkalische Erden scheiden aus der Lösung des Quecksilberchlorids gelbes Quecksilberoxyd ab. Ueber das Verhalten von kohlensauren und sauren kohlensauren Alkalien s. S. 464.

Gebrannte Magnesia scheidet aus Quecksilberchloridlösung schon in der Kälte braunrothes Quecksilberoxychlorid ab, während durch kohlensaures Calcium, Baryum, Strontium und Magnesium erst in der Wärme eine Abscheidung ähnlicher Verbindungen bewirkt wird.

Basische Quecksilberchloride — Quecksilberoxychloride — von wechselnder Zusammensetzung entstehen auch, wenn die wässerige Quecksilberchloridlösung mit Quecksilberoxyd gekocht oder mit einer zur vollständigen Fällung ungenügenden Menge Kali- oder Natronlauge versetzt wird.

Mit vielen Chlormetallen liefert das Quecksilberchlorid krystallisirbare Doppelverbindungen, welche leichter als das Quecksilberchlorid selbst, in Wasser löslich sind und eine neutrale Reaction besitzen. Derartige Doppelverbindungen sind z. B.: $HgCl^2 + KCl + H^2O$; $HgCl^2 + 2KCl + H^2O$; $2HgCl^2 + KCl + 2H^2O$; $HgCl^2 + NaCl + 1\frac{1}{2}H^2O$; $HgCl^2 + 2NaCl$; $HgCl^2 + NH^4Cl$; $HgCl^2 + 2NH^4Cl + H^2O$; $3HgCl^2 + 2NH^4Cl + 4H^2O$.

Ein durch Abdampfen der wässerigen Lösung gleicher Gewichtstheile Salmiak und Quecksilberchlorid erhaltenes Salzgemenge war früher als Alembrothsalz, *Sal alembroth* oder *Sal sapientiae* im Gebrauche.

Auch mit Chlorwasserstoff vereinigt sich das Quecksilberchlorid zu leicht zersetzbaren Doppelverbindungen: $HgCl^2 + HCl$ und $HgCl^2 + 2HCl$.

Die Lösung des Quecksilberchlorids zeigt gegen einige Agentien, im Vergleiche mit anderen löslichen Quecksilberoxydsalzen, ein abweichendes Verhalten, indem einzelne Umsetzungen ungleich schwieriger, andere sogar gar nicht stattfinden. So erzeugen z. B. Oxalsäure, phosphorsaures Natrium, rothes Blutlaugensalz, dichromsaures Kalium und Gerbsäure in wässeriger Quecksilberchloridlösung keine Niederschläge, während ein solcher z. B. in einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd erzeugt wird.

Anwendung. Das Quecksilberchlorid dient als Ausgangsmaterial zur Darstellung vieler anderer Quecksilberverbindungen. Es findet ferner Verwendung als Oxydationsmittel in der Anilinfarbenfabrikation, als Reservage in der Zeugdruckerei (zum Auftragen an denjenigen Stellen, welche weiss bleiben sollen), zum Aetzen des Stahles, zum Conserviren von Holz (Kyanisiren) und von anatomischen Präparaten.

Prüfung. Die Reinheit des Quecksilberchlorids ergiebt sich durch die rein weisse Farbe, die vollständige Flüchtigkeit und die vollkommene Löslichkeit desselben in Wasser, Alkohol und Aether in den oben angegebenen Mengenverhältnissen.

Das Quecksilberchlorid liefert bei der Behandlung mit Ammoniak verschiedene stickstoffhaltige Verbindungen, von denen das Mercuriammoniumchlorid: NH^2HgCl, als unschmelzbarer weisser Präcipitat, und das Mercuridiammoniumchlorid: $(NH^3)^2HgCl^2$, als schmelzbarer weisser Präcipitat eine arzneiliche Anwendung gefunden haben.

Mercuriammoniumchlorid: NH^2HgCl.

(N: 5,57, H: 0,79, Hg: 79,52, Cl: 14,12.)

Syn.: *Hydrargyrum amidato-bichloratum, hydrargyrum ammoniato-muriaticum, hydrargyrum praecipitatum album, mercurius praecipitatus albus,* Quecksilberchloridamidid, Quecksilberamidochlorid, weisser Quecksilberpräcipitat, weisser Präcipitat, unschmelzbarer weisser Präcipitat.

Geschichtliches. Von den beiden Quecksilberverbindungen, welche als weisser Präcipitat eine arzneiliche Anwendung gefunden haben, ist der schmelzbare weisse Präcipitat am längsten bekannt, indem er schon im 13. Jahrhundert von Raimundus Lullus durch Fällung eines Gemisches von Quecksilberchlorid- und Salmiaklösung mittelst Pottasche bereitet wurde. Später wurde das Präparat häufig mit gefälltem Calomel verwechselt. Die Zusammensetzung des weissen Präcipitats und der Unterschied der schmelzbaren Verbindung von der unschmelzbaren ist erst durch die Untersuchungen von Kane (1836) und besonders von Ullgreen, Wöhler (1838) und Krug (1845) näher bekannt geworden.

Das Mercuriammoniumchlorid entsteht beim Eingiessen von Quecksilberchloridlösung in wässeriges Ammoniak. Um jedoch ein Mercuriammoniumchlorid obiger Zusammensetzung zu erhalten, ist es erforderlich, die Fällung bei gewöhnlicher Temperatur vorzunehmen und ferner die Quecksilberchloridlösung in einen Ueberschuss von wässeriger Ammoniakflüssigkeit hineinzugiessen. Aus dem gleichen Grunde darf das Auswaschen des Niederschlages nur mit kaltem Wasser geschehen und nicht zu lange fortgesetzt werden.

Darstellung. Eine Lösung von 2 Thln. Quecksilberchlorid in 40 Thln. heissen destillirten Wassers werde nach dem vollständigen Erkalten und Filtriren, unter Umrühren, in 3 Thle. Salmiakgeist (von 10 Proc. NH^3) gegossen und der Niederschlag nach dem Absetzen auf einem Filter oder Colatorium gesammelt. Die klare Flüssigkeit reagire alkalisch! Nach dem möglichst vollständigen Abtropfen wasche man den Niederschlag mit kleinen Mengen kalten, destillirten Wassers so lange aus, bis die abfliessende Flüssigkeit nicht mehr alkalisch reagirt. Ein längeres Auswaschen, namentlich mit grösseren Mengen heissen Wassers, ist wegen der leichten Zersetzbarkeit des Niederschlages zu vermeiden.

Die Pharm. germ. lässt den nach obigen Mengenverhältnissen gewonnenen Niederschlag zweimal mit je 18 Thln. kalten, destillirten Wassers auswaschen.

Der gut abgetropfte und etwas ausgepresste Niederschlag ist schliesslich an einem dunkeln Orte bei einer Temperatur von 30° bis 40° zu trocknen.

Die Bildung des Mercuriammoniumchlorids beruht auf folgender Gleichung:

$HgCl^2$	+	$2NH^3$	=	NH^4Cl	+	NH^2HgCl
Quecksilberchlorid (271)		Ammoniak (34 = 340 v. 10 Proc.)		Chlorammonium		Mercuriammoniumchlorid (251,5)

2 Thle. Quecksilberchlorid liefern theoretisch 1,85 Thle. Mercuriammoniumchlorid:

$$\underset{(271)}{HgCl^2} : \underset{(251,5)}{NH^2HgCl} = 2 : x; \quad x = 1,85.$$

Eigenschaften. Das Mercuriammoniumchlorid oder der sogenannte unschmelzbare weisse Präcipitat ist ein weisses, amorphes Pulver, welches in Wasser unlöslich ist. Trotz seiner Unlöslichkeit verursacht der weisse Präcipitat auf der Zunge einen metallischen Geschmack.

Verdünnte Mineralsäuren, sogar auch Essigsäure und wässerige Blausäure, lösen das Mercuriammoniumchlorid, namentlich in der Wärme, leicht auf, indem die der angewendeten Säure entsprechenden Ammonium- und Quecksilberoxydsalze gebildet werden. Auch von den Lösungen der Ammoniumsalze wird das Mercuriammoniumchlorid beim Erwärmen gelöst, unter Entwickelung von Ammoniak und Bildung von Mercuridiammoniumchlorid oder sogenanntem schmelzbarem weissem Präcipitat, welcher beim Erkalten der Lösung sich als ein krystallinisches Pulver absetzt, z. B.:

$$\underset{\text{Mercuriammonium-chlorid}}{2(NH^2HgCl)} + \underset{\text{Chlor-ammonium}}{2NH^4Cl}$$

$$= \underset{\text{Quecksilber-chlorid}}{HgCl^2} + \underset{\text{Ammoniak}}{2NH^3} + \underset{\text{Mercuridiammonium-chlorid}}{(NH^3)^2HgCl^2}$$

Das Mercuriammoniumchlorid ist aufzufassen als ein Molecül Chlorammonium: NH^4Cl, in dem 2 Atome Wasserstoff durch 1 Atom des zweiwerthigen Quecksilbers ersetzt sind: $NH^2\overset{II}{Hg}Cl$, wogegen das Mercuridiammoniumchlorid sich von zwei Molecülen Chlorammonium: $\left(\begin{matrix}NH^4\\NH^4\end{matrix}\right)Cl^2$, ableitet, in welchen 2 Atome Wasserstoff durch 1 Atom des zweiwerthigen Quecksilbers ersetzt sind: $\left(\begin{matrix}NH^3\\NH^3\end{matrix}\overset{II}{Hg}\right)Cl^2$.

Durch anhaltendes Auswaschen mit kaltem Wasser, schneller durch heisses Wasser, wird das Mercuriammoniumchlorid gespalten in Chlorammonium und in ein gelbrothes, schweres Pulver von basischem Mercuriammoniumchlorid (Mercuriammoniumchlorid-Quecksilberoxyd oder Oxydimercuriammoniumchlorid): $[NH^2HgCl + HgO] = O\langle\begin{matrix}NH^2Hg\\HgCl\end{matrix}$:

$$2(NH^2HgCl) + H^2O = NH^4Cl + (NH^2HgCl + HgO).$$

Die Verbindung ($NH^2HgCl + HgO$) wird auch gebildet, wenn man den weissen Präcipitat mit Kali- oder Natronlauge, oder mit Kalk- oder Barytwasser in der Kälte behandelt, ebenso auch beim Kochen mit den entsprechenden kohlensauren Salzen. Durch lang anhaltendes Kochen

mit Kali- oder Natronlauge wird der weisse Präcipitat schliesslich in Quecksilberoxyd übergeführt.

Erhitzt man das Mercuriammoniumchlorid vorsichtig in einer Retorte, die in ein Metallbad eingesenkt ist, bis gegen 360⁰, so entweicht Ammoniak und es sublimirt eine weisse, ohne Zersetzung flüchtige, schmelzbare Verbindung von Quecksilberchlorid-Ammoniak: $HgCl^2 + NH^3$ oder $(NH^3)^2HgCl^2 + HgCl^2$, d. h. einer Doppelverbindung von Mercuridiammoniumchlorid (schmelzbarem weissem Präcipitate) mit Quecksilberchlorid. Als Rückstand verbleibt hierbei eine aus rothen Krystallschuppen bestehende Verbindung von Dimercuriammoniumchlorid-Quecksilberchlorid: $2(NHg^2Cl) + HgCl^2$, d. h. eine Doppelverbindung von Quecksilberchlorid mit Chlorammonium: NH^4Cl, in welchem 4 Atome Wasserstoff durch 2 Atome des zweiwerthigen Quecksilbers ersetzt sind:

$$6(NH^2HgCl) = 3NH^3 + (HgCl^2 + NH^3) + [2(NHg^2Cl) + HgCl^2].$$

Ueber 360⁰ zerfällt die Verbindung $2(NHg^2Cl) + HgCl^2$ in Quecksilber, Stickstoff und Quecksilberchlorür:

$$[2(NHg^2Cl) + HgCl^2] = 2N + Hg + 2Hg^2Cl^2.$$

Wird der weisse Präcipitat (Mercuriammoniumchlorid) direct bis zur schwachen Rothgluth erhitzt, so zerfällt derselbe, ohne vorher zu schmelzen, in Quecksilberchlorür, Stickstoff und Ammoniak:

$$6(NH^2HgCl) = 3Hg^2Cl^2 + 2N + 4NH^3.$$

Mischt man trocknen weissen Präcipitat (4 Mol.) mit Jod (3 Atome) unter heftigem Reiben zusammen, so tritt zunächst keine Veränderung ein, lässt man die Masse alsdann ruhig stehen, so verpufft dieselbe nach kurzer Zeit, vermuthlich in Folge der Bildung und des Zerfalles von Jodstickstoff. Mischt man Präcipitat und Jod in obigem Mengenverhältnisse und befeuchtet das Pulver mit Wasser, so beginnt die Zersetzung sofort unter stundenlangem Knistern. Als weitere Zersetzungsproducte treten hierbei Stickstoff, Ammoniak, Chlorammonium, Quecksilberchlorid und Quecksilberjodid auf. Bringt man dagegen Präcipitat und Jod unter Alkohol zusammen, so vollzieht sich die Zersetzung mit gefährlicher Heftigkeit. Man hüte sich somit, weissen Präcipitat etwa mit Jodtinctur zusammen zu bringen!

Mit ähnlicher Heftigkeit wirken gasförmiges Chlor und Brom auf den weissen Präcipitat ein.

Durch Jodkaliumlösung wird der weisse Präcipitat in Quecksilberjodid verwandelt, während gleichzeitig Ammoniak, Chlorkalium und Kaliumhydroxyd gebildet werden:

$$2(NH^2HgCl) + 4KJ + 2H^2O = 2HgJ^2 + 2NH^3 + 2KCl + 2KOH.$$

Prüfung. Der weisse Präcipitat bilde eine weisse, amorphe Masse, welche sich beim Erhitzen vollständig verflüchtige, ohne dabei zu schmelzen.

Beim Schütteln mit kaltem Wasser gebe das Präparat an dasselbe Nichts ab; es verbleibe somit beim Verdunsten des wässerigen Auszuges kein, oder doch nur ein sehr geringer Rückstand: Chlorammonium, Quecksilberchlorid. In verdünnter Salpetersäure, ebenso in Essigsäure, sei der weisse Präcipitat vollständig löslich.

Mercuridiammoniumchlorid: $(NH^3)^2HgCl^2$.

(N: 9,18, H: 1,97, Hg: 65,57, Cl: 23,28.)

Syn.: Quecksilberdiamidochlorid, schmelzbarer weisser Präcipitat.

Ueber das Geschichtliche s. unter Mercuriammoniumchlorid.

Wie bereits oben erwähnt, bildet sich das Mercuridiammoniumchlorid beim Erwärmen von Mercuriammoniumchlorid mit Chlorammoniumlösung. Dasselbe wird ferner erhalten, wenn man in ein kochendes, wässeriges Gemisch von Salmiak und Ammoniak so lange Quecksilberchloridlösung eintropft, als sich der dabei entstehende Niederschlag noch wieder löst. Alsdann stelle man die klare Lösung zur Krystallisation bei Seite.

Das unter dem Namen „schmelzbarer weisser Präcipitat" zuweilen noch angewendete Präparat ist kein einheitliches Product. Dasselbe enthält neben Mercuridiammoniumchlorid auch Mercuriammoniumchlorid und zum Theil auch noch Zersetzungsproducte beider Verbindungen.

Darstellung des schmelzbaren weissen Präcipitates. Zu der wässerigen Auflösung gleicher Gewichtstheile Chlorammonium und Quecksilberchlorid giesse man so lange eine Auflösung von kohlensaurem Natrium, als dadurch noch eine Fällung hervorgerufen wird:

$HgCl^2$ Quecksilberchlorid	+	$2NH^4Cl$ Chlorammonium	+	Na^2CO^3 Kohlensaures Natrium		
= $(NH^3)^2HgCl^2$ Mercuridiammoniumchlorid	+	$2NaCl$ Chlornatrium	+	CO^2 Kohlensäureanhydrid	+	H^2O Wasser

Nach dem Absetzen werde der Niederschlag auf einem Filter oder einem Colatorium gesammelt und so lange mit kleinen Mengen kalten, destillirten Wassers ausgewaschen, bis in dem Filtrate durch Silberlösung kaum noch eine Trübung verursacht wird.

In Folge des langen Auswaschens, welches bis zur vollständigen Entfernung des Chlorammoniums und Chlornatriums erforderlich ist, erleidet der Niederschlag stets mehr oder minder eine Veränderung in seiner Zusammensetzung. Auch die Temperatur, bei der die Fällung vorgenommen wird, ebenso die Länge der Zeit, welche zwischen der Fällung und dem Abfiltriren des Niederschlages liegt, sind von Einfluss auf die Zusammensetzung desselben.

Eigenschaften. Das reine Mercuridiammoniumchlorid: $(NH^3)^2HgCl^2$, welches, wie bereits erwähnt, sich als 2 Mol. Chlorammonium: $(NH^4)^2Cl^2$, auffassen lässt, in denen 2 Atome Wasserstoff durch 1 Atom des zweiwerthigen Quecksilbers ersetzt sind, bildet kleine Rhombendodekaëder oder krystallinische Krusten, welche beim Erhitzen unter Entwickelung von Stickstoff und Ammoniak zu einer dünnen Flüssigkeit schmelzen, die aus Salmiak, Quecksilberchlorid und Quecksilberchlorür besteht.

Gegen Wasser und gegen Säuren zeigt das Mercuridiammoniumchlorid ein ähnliches Verhalten wie das Mercuriammoniumchlorid.

Der nach obiger Darstellungsmethode bereitete schmelzbare weisse Präcipitat bildet ein weisses oder gelbliches, schmelzbares Pulver.

Quecksilberbromür, *Hydrargyrum bromatum mite*: Hg^2Br^2, hat eine grosse Aehnlichkeit mit dem Calomel. Dasselbe wird erhalten a) durch Sublimation eines innigen Gemenges von 36 Thln. Quecksilberbromid und 20 Thln. Quecksilber oder b) durch Fällung von salpetersaurer Quecksilberoxydullösung mit Bromkalium.

Das Quecksilberbromür bildet nach a) bereitet faserige Massen vom specif. Gewichte 7,3, nach b) dargestellt ein schweres weisses Pulver. Beim Erhitzen verflüchtigt sich das Quecksilberbromür, ohne zuvor zu schmelzen. In Wasser und in verdünnten Säuren ist dasselbe unlöslich.

Quecksilberbromid, *Hydrargyrum bibromatum corrosivum*: $HgBr^2$, wird erhalten durch Lösen von Quecksilberoxyd in Bromwasserstoffsäure oder durch Zusammenbringen von Quecksilber, welches sich unter Wasser befindet, mit Brom. Aus Alkohol krystallisirt das Quecksilberbromid in rhombischen Nadeln oder Prismen vom specif. Gewichte 5,92, aus Wasser in silberglänzenden Blättchen. In der Hitze schmilzt dasselbe und sublimirt ohne Zersetzung.

Quecksilberjodür: Hg^2J^2.

(Hg: 61,16, J: 38,84.)

Syn.: *Hydrargyrum jodatum flavum, mercurius jodatus flavus, hydrargyrum subjodatum, protojoduretum hydrargyri*, gelbes Jodquecksilber, Mercurojodid.

Geschichtliches. Das Quecksilberjodür: Hg^2J^2, ist ebenso wie das Quecksilberjodid: HgJ^2, nach der Entdeckung des Jods (1811) durch die Untersuchungen von Colin, Soubeiran, Berthemot, Boullay und Anderen bekannt geworden.

Das Quecksilberjodür entsteht, wenn man Jod oder Quecksilberjodid mit Quecksilber im richtigen Verhältnisse zusammenreibt, oder wenn man eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit Jodkalium fällt.

Darstellung. a) 40 Thle. gereinigten metallischen Quecksilbers werden in einem Porcellanmörser mit 2 bis 3 Thln. Alkohol befeuchtet und mit 25,5 Thln. Jod, welches allmälig in kleinen Portionen zuzusetzen ist, so lange innig verrieben, bis keine Quecksilberkügelchen mehr wahrgenommen werden können und das Gemisch eine gelbgrüne Farbe angenommen hat:

$2 Hg$	+	$2 J$	=	$Hg^2 J^2$
Quecksilber		Jod		Quecksilberjodür
(400)		(254)		(654)

Bei dem Zusammenbringen von Quecksilber mit Jod entsteht zunächst Quecksilberjodid, welches allmälig erst durch weiteres Verreiben mit Quecksilber in Quecksilberjodür verwandelt wird. Das auf diese Weise erzielte Quecksilberjodür besitzt anfänglich eine grüne Farbe in Folge von beigemengtem, fein vertheiltem Quecksilber. Erst durch anhaltendes Reiben des grünen Pulvers, schneller, wenn das Reiben schliesslich bei mässiger Wärme des Wasserbades, unter Abschluss des Lichtes, zur Ausführung gelangt, geht das grüne Gemisch in nahezu rein gelbes Quecksilberjodür über. Da dem Quecksilberjodür stets kleine Mengen von Quecksilberjodid beigemengt bleiben, so ist das fertige Präparat schliesslich mit Alkohol zu einem dünnen Brei anzureiben, letzterer auf einem Filter zu sammeln und noch so lange, behufs Entfernung des Quecksilberjodids, mit etwas erwärmtem Alkohol auszuwaschen, bis in dem Filtrate durch starkes Schwefelwasserstoffwasser keine Färbung mehr hervorgerufen wird. Hierauf ist das Präparat bei Abschluss des Lichtes an einem mässig warmen Orte zu trocknen. Da Quecksilber und Jod mit grosser Heftigkeit auf einander einwirken, so ist letzteres nur allmälig und in kleinen Quantitäten dem Quecksilber zuzusetzen und die Einwirkung durch Befeuchten der Masse mit Alkohol zu mässigen.

40 Thle. Quecksilber liefern theoretisch 65,4 Thle. Quecksilberjodür:

$$\underset{(400)}{2\,Hg} : \underset{(654)}{Hg^2 J^2} = 40 : x; \quad x = 65,4.$$

b) Bequemer als durch Einwirkung von Quecksilber auf Jod lässt sich das Quecksilberjodür durch Zusammenreiben von Quecksilberjodid und Quecksilber erhalten:

$Hg J^2$	+	Hg	=	$Hg^2 J^2$
Quecksilber-jodid		Quecksilber		Quecksilber-jodür
(454)		(200)		(654)

Zu diesem Behufe verreibt man in einem Mörser 23 Thle. Quecksilberjodid mit 10 Thln. gereinigten, metallischen Quecksilbers, unter Zusatz von wenig Alkohol, bis die Masse eine gleichmässig gelbgrüne Farbe angenommen hat. Das so erzielte grünlich gefärbte Präparat ist, wie oben erörtert, durch mässiges Erwärmen im Wasserbade in ein rein gelbes überzuführen und schliesslich durch Ausziehen mit erwärmtem Alkohol von Quecksilberjodid zu befreien.

c) Eine Lösung von 5 Thln. Jodkalium in 50 Thln. Alkohol werde unter stetem Umrühren in einem dünnen Strahle in 80 Thle. officineller salpetersaurer Quecksilberoxydullösung (von 10 Proc. $Hg^2(NO^3)^2 + 2\,H^2O$) gegossen, der entstandene Niederschlag abfiltrirt, mit Alkohol bis zur neutralen Reaction ausgewaschen und schliesslich unter Abschluss des Lichtes bei mässiger Temperatur getrocknet:

$[Hg^2(NO^3)^2 + 2\,H^2O]$	+	$2\,KJ$	=	Hg^2J^2	+	$2\,KNO^3$	+	$2\,H^2O$
Salpetersaures Quecksilberoxydul		Jodkalium		Quecksilberjodür		Salpeters. Kalium		Wasser
(560)		(332)		(654)				

Die Bereitungsweise des Quecksilberjodürs auf nassem Wege ist jedoch weniger empfehlenswerth als die unter a) und b) beschriebenen Darstellungsmethoden auf trocknem Wege, da sich dem hierbei erzielten Präparate leicht basisch salpetersaures Salz, zuweilen auch fein vertheiltes Quecksilber, in Folge einer durch das Jodkalium bewirkten Zersetzung des gebildeten Quecksilberjodürs in Quecksilber und Quecksilberjodid, beimengt.

Eigenschaften. Das Quecksilberjodür bildet ein gelbes, schweres, geruch- und geschmackloses Pulver vom specif. Gewichte 7,6 bis 7,7. Durch eine kleine Beimengung von metallischem Quecksilber erhält das Quecksilberjodür eine gelb-grüne Farbe. Das Präparat der Pharm. germ., welches durch Zusammenreiben von 40 Thln. Quecksilber mit nur 25 Thln. Jod, anstatt mit 25,5 Thln. Jod, bereitet wird, besitzt eine grünlich-gelbe Farbe in Folge eines Gehaltes an fein vertheiltem Quecksilber. In Wasser ist das Quecksilberjodür nahezu unlöslich. Alkohol und Aether lösen Nichts davon auf.

Das Quecksilberjodür besitzt nur eine geringe Beständigkeit, indem es mit Leichtigkeit in Quecksilber und Quecksilberjodid verwandelt wird. Da letztere Umwandlung schon durch die Einwirkung des Lichtes bewirkt wird, so ist das Quecksilberjodür im Dunkeln aufzubewahren. Die gleiche Umwandlung bewirken Jodkaliumlösung und Jodwasserstoffsäure, welche das gebildete Jodid, bei Anwendung eines Ueberschusses, lösen.

Salzsäure und Schwefelsäure greifen das Quecksilberjodür nur wenig an. Starke heisse Salpetersäure führt es in Quecksilberjodid und salpetersaures Quecksilberoxyd über, welche beim Erkalten als Doppelsalz: $HgJ^2 + Hg(NO^3)^2$, krystallisiren.

Erhitzt man das Quecksilberjodür, so färbt es sich bei etwa 70⁰ roth, eine Färbung, welche bei weiterem Erwärmen in Dunkelviolett übergeht. Bei 290⁰ schmilzt es zu einer schwarzen Flüssigkeit, aus der bei vorsichtigem Erhitzen durchsichtige, gelbe Krystalle von unzersetztem Quecksilberjodür, welche isomorph mit dem Quecksilberchlorür sind, sublimiren. Bei stärkerer Erhitzung zerfällt das Quecksilberjodür in Quecksilber und Quecksilberjodürjodid: Hg^4J^6, welches in gelben Blättchen sublimirt.

Das mässig erwärmte Quecksilberjodür nimmt beim Erkalten seine ursprüngliche gelbe Farbe wieder an.

Aetzende und kohlensaure Alkalien wirken auf das Quecksilberjodür ähnlich wie auf das Quecksilberchlorür ein (s. dort).

Unter kaltem wässerigem Ammoniak verwandelt sich das Quecksilberjodür in ein stickstoffhaltiges, leicht Ammoniak abgebendes, schwarzes Pulver. Erwärmt man das Jodür mit Ammoniak, so findet eine Zerlegung in Quecksilber und Quecksilberjodid statt. Letzteres löst sich in dem überschüssigen, heissen Ammoniak auf und scheidet sich beim Erkalten als weisses Quecksilberjodid-Ammoniak: $HgJ^2 + NH^3$, ab.

Prüfung. Das Präparat sei von gelber oder doch nur grünlich-gelber Farbe (vgl. oben) und verflüchtige sich ohne Rückstand, wenn es in einem Schälchen erhitzt wird.

Mit der 10fachen Menge kalten Alkohols geschüttelt, liefere das Quecksilberjodür ein Filtrat, welches durch starkes Schwefelwasserstoffwasser kaum verändert wird: Quecksilberjodid.

Quecksilberjodid: HgJ^2.

(Hg: 44,05, J: 55,95.)

Syn.: *Hydrargyrum bijodatum rubrum, mercurius jodatus ruber, deutojoduretum hydrargyri*, rothes Jodquecksilber, Mercurijodid.

Geschichtliches. Vergl. Quecksilberjodür S. 770.

Vorkommen. Das Quecksilberjodid kommt im Mineralreiche als Coccinit nur sehr selten vor.

Das Quecksilberjodid wird erhalten durch directe Einwirkung von Jod auf metallisches Quecksilber oder durch Fällung einer Lösung von Quecksilberchlorid mit Jodkalium.

Darstellung. a) 20 Thle. Quecksilber werden unter Befeuchten mit Alkohol in einem Porcellanmörser allmälig mit 25,4 Thln. Jod so lange verrieben, bis die Masse eine vollständig gleichmässig rothe Farbe besitzt, und kein metallisches Quecksilber mehr wahrzunehmen ist. Da das auf diese Weise gewonnene Quecksilberjodid jedoch stets grössere oder kleinere Mengen von Quecksilberjodür enthält, so ist dasselbe durch Umkrystallisation aus kochendem Alkohol zu reinigen, wobei letzteres ungelöst bleibt.

b) In vollständiger Reinheit wird das Quecksilberjodid unmittelbar erhalten, wenn man jene 20 Thle. metallischen Quecksilbers mit der 10fachen Menge mässig erwärmten Alkohols übergiesst und in letzteren unter Umschütteln 25,4 Thle. Jod oder so viel einträgt, bis der Alkohol schwach gefärbt bleibt:

Hg	+	2 J	=	HgJ^2
Quecksilber		Jod		Quecksilberjodid
(200)		(254)		(454)

Nach dem vollständigen Erkalten des Alkohols filtrirt man den rothen krystallinischen Niederschlag ab und trocknet ihn bei mässiger Wärme. Das in dem Alkohol gelöst bleibende Jodid kann durch Abdestillation des Alkohols oder durch Verdünnen desselben mit Wasser gewonnen werden.

c) Eine Lösung von 5 Thln. Jodkalium in 15 Thln. destillirten Wassers werde unter Umrühren in eine erkaltete Lösung von 4 Thln. Quecksilberchlorid in 80 Thln. destillirten Wassers gegossen:

$HgCl^2$	+	2 KJ	=	HgJ^2	+	2 KCl
Quecksilberchlorid		Jodkalium		Quecksilberjodid		Chlorkalium
(271)		(332)		(454)		

Der anfänglich hierbei gebildete Niederschlag von gelbem Quecksilberjodid nimmt sehr bald die schön rothe Farbe der gewöhnlichen, rothen Modification (s. unten) an. Nach dem Absetzen werde der Niederschlag abfiltrirt und so

lange mit kleinen Mengen kalten destillirten Wassers ausgewaschen, bis im Filtrate durch Silberlösung nur noch eine sehr schwache Trübung verursacht wird. Hierauf werde der Niederschlag bei mässiger Wärme getrocknet. 4 Thle. Quecksilberchlorid liefern theoretisch 6,7 Thle. Quecksilberjodid:

$$\underset{(271)}{HgCl^2} : \underset{(454)}{HgJ^2} = 4 : x; \quad x = 6{,}7.$$

Bei letzterer Darstellungsmethode des Quecksilberjodids, welche gewöhnlich zur Anwendung gelangt und auch von der Pharm. germ. vorgeschrieben ist, muss sowohl ein Ueberschuss von Jodkalium, als auch ein Ueberschuss von Quecksilberchlorid vermieden werden, da beide lösend und verändernd auf das gebildete Quecksilberjodid einwirken (s. unten).

Eigenschaften. Das nach b) dargestellte Quecksilberjodid bildet ein schön scharlachrothes, krystallinisches Pulver, das nach c) bereitete ein heller scharlachroth gefärbtes, fein pulveriges Präparat. Beide Präparate sind ohne Geruch und ohne Geschmack. In Wasser ist das Quecksilberjodid nahezu unlöslich, dagegen löst es sich in 130 Thln. kalten und in 15 Thln. kochenden Alkohols zu einer farblosen, neutral reagirenden Flüssigkeit auf. Auch in Aether, in Chloroform, in Essigsäure, in Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht, in Salzsäure, in Jodwasserstoffsäure, in vielen Ammoniumsalzen, in den Lösungen vieler Chlor- und Jodmetalle, sowie in Glycerin und in fetten Oelen ist das Quecksilberjodid, namentlich in der Wärme, löslich.

Aus der heiss gesättigten Lösung in absolutem Alkohol oder in Eisessig oder in Salpetersäure krystallisirt das Quecksilberjodid in schön scharlachrothen Quadratoctaëdern vom specif. Gewichte 6,2.

Das Quecksilberjodid ist dimorph, indem es nicht nur in jenen rothen Quadratoctaëdern, sondern auch in gelben rhombischen Prismen krystallisirt. Letztere scheiden sich zuweilen neben den rothen Krystallen ab, wenn das Quecksilberjodid aus obigen Lösungsmitteln auskrystallisirt. Auch beim Fällen der alkoholischen Quecksilberjodidlösung mit Wasser, sowie bei der Darstellung desselben nach c) entsteht zunächst die gelbe Modification des Quecksilberjodids.

Erhitzt man das rothe Quecksilberjodid, so geht es bei 150° plötzlich in die gelbe Modification über, welche alsdann bei 238° zu einer braunen Flüssigkeit schmilzt, die beim Erkalten zu einer gelben, krystallinischen Masse erstarrt. Beim weiteren Abkühlen, ober beim Erschüttern oder Ritzen, geht die gelbe Masse plötzlich unter Entwickelung von Wärme wieder in die rothe Modification über.

Schon beim Schmelzen, schneller bei noch etwas höherer Temperatur, sublimirt das Quecksilberjodid ohne Zersetzung in gelben, rhombischen Tafeln oder Prismen, welche bei gewöhnlicher Temperatur nach kürzerer oder längerer Zeit in Aggregate von rothen Quadratoctaëdern übergehen. Bei diesem Uebergange findet ebenfalls eine Entwickelung von Wärme statt.

Das specif. Gewicht des Quecksilberjodiddampfes ist als 15,6 bis 16,2 (Luft = 1) gefunden worden.

Durch das zerstreute Tageslicht erleidet das Quecksilberjodid kaum eine Veränderung.

Wie bereits erwähnt, ist das Quecksilberjodid in wässerigen Jodmetallen leicht löslich. Diese Löslichkeit beruht auf der Bildung von Doppelsalzen. Aus der heiss gesättigten Lösung des Quecksilberjodids in Jodkalium scheidet sich beim Erkalten zunächst reines Quecksilberjodid ab, bei weiterer Abkühlung oder beim Verdunsten der davon abgegossenen Flüssigkeit krystallisirt Kalium-Quecksilberjodid: $HgJ^2 + KJ + 1\frac{1}{2} H^2O$, in gelblichen Prismen aus. In absolutem Alkohol und in Aether ist das Kaliumquecksilberjodid ohne Zersetzung löslich, wogegen reines Wasser unter Abscheidung von Quecksilberjodid zersetzend darauf einwirkt. Eine ähnliche Doppelverbindung: $HgJ^2 + NH^4J + 1\frac{1}{2} H^2O$, geht das Quecksilberjodid mit Jodammonium ein. Eine Lösung des Kaliumquecksilberjodids in überschüssigem Jodkalium hat als Reagens auf Alkaloide Verwendung gefunden (13,5 g $HgCl^2$, 50 g KJ, 100 g Wasser; die Lösung auf 1000 g verdünnt).

Auch Quecksilberchlorid wirkt, wie bereits oben erwähnt, auf Quecksilberjodid lösend ein und zwar ebenfalls unter Bildung einer Doppelverbindung. Trägt man in kochende wässerige Quecksilberchloridlösung so lange Quecksilberjodid ein, als es sich löst, so scheiden sich beim Erkalten weisse Blättchen von Quecksilberjodidchlorid (Quecksilberchlorojodid): $HgJ^2 + 2 HgCl^2$, ab.

Behandelt man das Quecksilberjodid mit kalter, verdünnter Kalioder Natronlauge, so wird ein Gemenge von Quecksilberoxyd mit Quecksilberoxyjodid: $HgJ^2 + 3 HgO$, abgeschieden, während Quecksilberjodid-Jodkalium in Lösung geht.

Bringt man das Quecksilberjodid mit concentrirtem, wässerigem Ammoniak zusammen, so färbt es sich zunächst weiss, indem Quecksilberjodid-Ammoniak: $HgJ^2 + NH^3$, gebildet wird. Allmälig löst sich jedoch die weisse Verbindung unter Zurücklassung eines rothbraunen Pulvers von Oxydimercuriammoniumjodid: ($NH^2HgJ + HgO$), auf. Die auf diese Weise erzielte ammoniakalische Lösung enthält Jodammonium und Quecksilberjodid-Ammoniak, welches beim Verdunsten derselben sich in weissen Nadeln abscheidet.

Auf der Bildung jener rothen Verbindung ($NH^2HgJ + HgO$) beruht die Anwendung des Nessler'schen Reagens (vgl. S. 106).

Eine dem Nessler'schen Reagens ähnliche Lösung von ätzkalihaltigem Kaliumquecksilberjodid (1,8 g HgJ^2, 2,5 g KJ, 8 g KOH, Wasser qu. s. für 100 g) hat als Sachse'sches Reagens zum Nachweise von Traubenzucker Verwendung gefunden, indem schon die geringste Menge des letzteren eine Abscheidung von metallischem Quecksilber veranlasst. Milchzucker und Fruchtzucker wirken in gleicher Weise, ohne Einwirkung ist dagegen Rohrzucker.

Prüfung. Die Reinheit des Quecksilberjodids ergiebt sich zunächst durch die Flüchtigkeit und die vollständige Löslichkeit desselben in 15 bis 20 Thln.

kochenden Alkohols: Quecksilberjodür, Quecksilberoxyd und andere unlösliche Verbindungen. Letztere Lösung besitze neutrale Reaction und sei ungefärbt.

Mit Wasser, dem einige Tropfen Essigsäure zugesetzt sind, geschüttelt, liefere das Quecksilberjodid ein Filtrat, welches durch Zusatz von salpetersaurer Silberlösung nur sehr wenig getrübt wird: Chlorkalium, Jodkalium, Quecksilberchlorid.

Sowohl das Quecksilberjodür, als auch das Quecksilberjodid hat eine arzneiliche Anwendung gefunden.

Ausser den beiden Jodverbindungen des Quecksilbers:

Hg^2J^2: Quecksilberjodür,
HgJ^2 : Quecksilberjodid,

sind noch zwei andere bekannt, nämlich:

Hg^2J^3 oder Hg^4J^6: Quecksilberjodürjodid
und HgJ^6: Quecksilberhyperjodid oder Quecksilbersuperjodid.

Das Quecksilberjodürjodid: Hg^2J^3 oder $Hg^4J^6 = Hg^2J^2 + 2HgJ$, sublimirt, wie bereits oben erwähnt, bei dem raschen Erhitzen von Quecksilberjodür. Dasselbe wird ferner erhalten, wenn man salpetersaure Quecksilberoxydullösung durch Jodkalium oder durch Jodwasserstoffsäure fällt und den Niederschlag erst dann abfiltirt, wenn er rein gelb geworden ist.

Das Quecksilberjodürjodid bildet ein gelbes, beim Erhitzen roth werdendes Pulver, welches in dunkelrothen, beim Erkalten gelb werdenden Krystallen sublimirt.

Das Quecksilberhyperjodid oder Quecksilberperjodid: HgJ^6, entsteht als ein brauner, krystallinischer, leicht zersetzbarer Niederschlag, wenn man zu einer auf 50⁰ erwärmten alkoholischen Lösung von Kaliumtrijodid (siehe S. 399) kalte Quecksilberchloridlösung und dann Wasser zusetzt.

Das Quecksilberfluorür: Hg^2F^2, welches durch Digestion des Quecksilberchlorürs mit Fluorsilber erhalten wird, bildet kleine, gelbe, nicht sublimirbare, in Wasser lösliche Krystalle.

Das Quecksilberfluorid: $HgF^2 + 2H^2O$, entsteht als eine weisse, krystallinische Masse bei der Behandlung von Quecksilberoxyd mit überschüssiger Fluorwasserstoffsäure.

Sauerstoffverbindungen des Quecksilbers.

Das Quecksilber verbindet sich mit dem Sauerstoffe in zwei Verhältnissen:

Hg^2O: Quecksilberoxydul,
HgO: Quecksilberoxyd.

Sauerstoff-Wasserstoffverbindungen des Quecksilbers sind bisher nicht bekannt.

Quecksilberoxydul: Hg^2O.

(Hg: 96,15, O: 3,85.)

Syn.: *Hydrargyrum oxydulatum nigrum, Hydrargyrum oxydulatum nigrum purum*, Mercurooxyd.

Geschichtliches. Das Quecksilberoxydul ist zuerst im reinen Zustande von Moscati durch Einwirkung von Aetznatron auf Calomel dargestellt und als *Mercurius cinereus s. praecipitatus s. solubilis Moscati* arzneilich angewendet worden.

Darstellung. Das Quecksilberoxydul wird bereitet durch Anreiben von fein vertheiltem Quecksilberchlorür (Calomel) mit überschüssiger Kali- oder Natronlauge, oder durch Fällung der wässerigen Lösung eines Quecksilberoxydulsalzes (salpetersaurer Quecksilberoxydullösung) mit überschüssiger Kali- oder Natronlauge:

$$Hg^2Cl^2 + 2KOH = Hg^2O + 2KCl + H^2O$$

Hg^2Cl^2	+	$2KOH$	=	Hg^2O	+	$2KCl$	+	H^2O
Quecksilber-chlorür		Kalium-hydroxyd		Quecksilber-oxydul		Chlor-kalium		Wasser
(471)		(112)		(416)				

$$[Hg^2(NO^3)^2 + 2H^2O] + 2KOH = Hg^2O + 2KNO^3 + 3H^2O$$

$[Hg^2(NO^3)^2 + 2H^2O]$	+	$2KOH$	=	Hg^2O	+	$2KNO^3$	+	$3H^2O$
Salpetersaures Quecksilberoxydul		Kalium-hydroxyd		Quecksilber-oxydul		Salpeters. Kalium		Wasser
(560)		(112)		(416)				

Die auf die eine oder die andere Weise erhaltene schwarzbraune Masse ist auf einem Filter zu sammeln und nach dem sorgfältigen Auswaschen mit Wasser, unter Abschluss des Lichtes, bei gewöhnlicher Temperatur zu trocknen.

Eigenschaften. Das Quecksilberoxydul bildet ein geruch- und geschmackloses, braunschwarzes Pulver, welches in Wasser vollständig unlöslich ist. Das specif. Gewicht des aus Calomel durch Einwirkung von Kalilauge bereiteten Präparates beträgt 10,69.

Das Quecksilberoxydul besitzt nur eine sehr geringe Beständigkeit und zerfällt daher schon bei der Aufbewahrung am Lichte oder beim Erwärmen in Quecksilber und Quecksilberoxyd. Eine gleiche Zersetzung bewirken verdünnte Säuren und die Lösungen verschiedener Salze, wie z. B. die des Jodkaliums, Chlorammoniums etc.

Prüfung. Das Quecksilberoxydul sei vollständig flüchtig und gebe nach dem Schütteln mit Wasser ein Filtrat, welches verdunstet keinen Rückstand hinterlässt.

Mercurius solubilis Hahnemanni.

Geschichtliches. Der sogenannte *Mercurius solubilis* ist von Hahnemann zuerst im Jahre 1786 dargestellt und in den Arzneischatz

eingeführt worden. Die Zusammensetzung des Präparates wurde besonders durch die Untersuchungen von Bucholz, Pagenstecher, Buchner und Mitscherlich festgestellt.

Unter den Namen *Mercurius solubilis Hahnemanni* oder *Hydrargyrum oxydulatum nigrum Hahnemanni* hat ein dem Quecksilberoxydul in seinem Aeusseren sehr ähnliches Präparat arzneiliche Anwendung gefunden. Dasselbe besteht jedoch nicht aus reinem Quecksilberoxydul, sondern enthält als wesentlichen Bestandtheil Mercuroammoniumnitrat: $NH^2Hg^2NO^3$, dem je nach der Bereitungsweise kleinere oder grössere Mengen von metallischem Quecksilber und von anderen Quecksilberverbindungen beigemengt sind. Behufs Gewinnung des *Mercurius solubilis Hahnemanni* fällt man eine sehr verdünnte Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul, welche frei von Oxydsalz und möglichst frei von überschüssiger Salpetersäure ist, unter Umrühren mit einer zur vollständigen Ausfällung unzureichenden Menge verdünnter wässeriger oder alkoholischer Ammoniakflüssigkeit, bringt den entstandenen Niederschlag schnell aufs Filter, wäscht ihn mit kaltem Wasser aus und trocknet ihn bei gewöhnlicher Temperatur im Dunkeln.

Versetzt man die salpetersaure Quecksilberoxydullösung nur mit soviel Ammoniakflüssigkeit, dass das Gemisch noch schwach sauer reagirt, so besteht der hierdurch gebildete Niederschlag aus einem Gemenge von Quecksilberoxydul: Hg^2O und Mercuroammoniumnitrat: $NH^2Hg^2NO^3$, d. h. salpetersaurem Ammonium: NH^4NO^3, in dem 2 Atome Wasserstoff durch den zweiwerthigen Atomcomplex $Hg^2 = \begin{matrix} Hg— \\ | \\ Hg— \end{matrix}$ ersetzt sind. Letztere Verbindungen entstehen nach folgenden Gleichungen:

a)	$Hg^2(NO^3)^2$ +	$2NH^4OH$ =	Hg^2O +	$2NH^4NO^3$ +	H^2O
	Salpetersaures Quecksilberoxydul	Ammonium-hydroxyd	Quecksilber-oxydul	Salpetersaures Ammonium	Wasser
b)	$Hg^2(NO^3)^2$ +	$2NH^4OH$ =	$NH^2Hg^2NO^3$ +	NH^4NO^3 +	$2H^2O$
	Salpetersaures Quecksilberoxydul	Ammonium-hydroxyd	Mercuro-ammoniumnitrat	Salpetersaures Ammonium	Wasser

Lässt man den aus Quecksilberoxydul und Mercuroammoniumnitrat bestehenden Niederschlag einige Zeit mit der Flüssigkeit, aus der derselbe sich abgeschieden hat, in Berührung, so wirkt das gleichzeitig gebildete salpetersaure Ammonium zerlegend auf den Niederschlag ein, indem das Quecksilberoxydul zum Theil in Quecksilberoxyd und Quecksilber:

Hg^2O =	HgO +	Hg
Quecksilber-oxydul	Quecksilber-oxyd	Quecksilber,

das Mercuroammoniumnitrat theilweise in Mercuriammoniumnitrat und Quecksilber zerfällt:

$NH^2Hg^2NO^3$	=	NH^2HgNO^3	+	Hg
Mercuroammonium-nitrat		Mercuriammonium-nitrat		Quecksilber

Die Bildung letzterer Zersetzungsproducte wird verzögert durch die Anwesenheit von verdünntem Alkohol, sie wird noch mehr gefördert, wenn ein Ueberschuss von Ammoniakflüssigkeit bei der Darstellung des *Mercurius solubilis Hahnemanni* zur Anwendung gelangt oder wenn die Menge des salpetersauren Ammoniums durch die freie Salpetersäure der zur Darstellung verwendeten salpetersauren Quecksilberoxydullösung noch beträchtlich vermehrt wird.

Darstellung. 1 Thl. alkoholisches Ammoniak von 10 Proc. NH^3 (*Liquor Ammonii caustici spirituosus s. Dzondii*) werde mit 10 Thln. Alkohols von 90 bis 91 Proc. verdünnt und dieses Gemisch unter Umrühren so lange in frisch bereitete, 10procentige salpetersaure Quecksilberoxydullösung (*Liquor hydrargyri nitrici oxydulati*) eingetragen (15 bis 16 Thle.), bis die Flüssigkeit nur noch schwach sauer reagirt. Der entstandene schwarze Niederschlag werde nach dem Absetzen möglichst schnell von der überstehenden Flüssigkeit getrennt, nach dem Abfiltriren einige Male mit destillirtem Wasser ausgewaschen und schliesslich zwischen Fliesspapier, bei gewöhnlicher Temperatur, im Dunkeln getrocknet.

Die Ausbeute beträgt nach obiger Bereitungsweise etwas mehr als 1 Theil.

Eigenschaften. Das nach vorstehenden Angaben bereitete Präparat bildet ein schweres, schwarzes, geruch- und geschmackloses Pulver, welches in Wasser und Alkohol unlöslich ist. In überschüssiger, verdünnter Essigsäure löst sich der *Mercurius solubilis Hahnemanni* unter Zurücklassung von etwas metallischem Quecksilber beim Erwärmen auf. Auf dieser Eigenschaft basirt die Bezeichnung *Mercurius solubilis*. Aus der heissen essigsauren Lösung scheiden sich beim Erkalten weisse nadelförmige Krystalle von essigsaurem Quecksilberoxydul und von Mercuriammoniumnitrat aus.

An stark verdünnte, kalte Salzsäure giebt das frisch bereitete Präparat nur wenig ab. Kalte unverdünnte, officinelle Salzsäure (von 25 Proc. HCl) verwandelt dasselbe in Quecksilberchlorür, welches durch beigemengtes metallisches Quecksilber grau gefärbt ist.

Verdünnte Salpetersäure führt das Präparat beim gelinden Erwärmen zunächst in weisses, basisch salpetersaures Salz über, welches sich in einem Ueberschusse von Salpetersäure auflöst.

Beim Erwärmen mit Kali- oder Natronlauge entwickelt der *Mercurius solubilis Hahnemanni* Ammoniak. Beim Erhitzen in einem trocknen Reagensglase entwickeln sich aus dem Präparate rothe Dämpfe, gleichzeitig verflüchtigen sich Wasser, Quecksilber und etwas basisch salpetersaures Quecksilberoxyd.

Durch überschüssige Ammoniakflüssigkeit, namentlich unter Anwendung von Wärme, zerfällt das Präparat in Quecksilber, Quecksilber-

oxyd und wird in sich lösendes basisches Mercuriammoniumnitrat übergeführt. Eine gleiche Zersetzung bewirken in der Wärme die Lösungen von salpetersaurem und schwefelsaurem Ammonium, ebenso die von Chlorammonium.

Da der *Mercurius solubilis Hahnemanni* im Lichte allmälig eine Zersetzung in Quecksilber und basisch salpetersaures Quecksilberoxyd erleidet, so ist derselbe im Dunkeln aufzubewahren.

Prüfung. Die normale Beschaffenheit des *Mercurius solubilis Hahnemanni* ergiebt sich ausser durch vorstehend erörterte Eigenschaften noch durch die vollständige Flüchtigkeit desselben beim Erhitzen.

Der *Mercurius cinereus Saunderi* und der *Mercurius cinereus Blackii*, welche durch Fällung von salpetersaurer Quecksilberoxydullösung mit kohlensaurem Ammonium bereitet werden, haben eine ähnliche Zusammensetzung wie der *Mercurius solubilis Hahnemanni.*

Aqua phagedaenica nigra.

Syn.: *Aqua mercurialis nigra, liquor hydrargyri chlorati mitis cum calcaria usta, aqua nigra,* schwarzes Quecksilberwasser, schwarzes Wasser.

Unter dem Namen *Aqua phagedaenica nigra* (von *φαγέδαινα*, das Geschwür) hat ein Gemisch arzneiliche Anwendung gefunden, dessen wesentliche Bestandtheile Quecksilberoxydul und Qnecksilberchlorür bilden.

Darstellung. 1 Thl. Quecksilberchlorür (Calomel) werde durch Anreiben in einem Mörser auf das Innigste mit 60 Thln. guten Kalkwassers gemischt und die Flüssigkeit sammt dem fein vertheilten schwarzen Bodensatze dispensirt:

Hg^2Cl^2	+	$Ca(OH)^2$	=	Hg^2O	+	$CaCl^2$	+	H^2O
Quecksilberchlorür (471)		Calciumhydroxyd (74)		Quecksilberoxydul (416)		Chlorcalcium		Wasser

Da nach vorstehender Gleichung 471 Thle. Quecksilberchlorür zur vollständigen Zersetzung 74 Thle. Calciumhydroxyd bedürfen, so werden zur Umsetzung von 1 Thl. Quecksilberchlorür 0,157 Thle. Calciumhydroxyd erforderlich sein:

$$471 : 74 = 1 : x; \quad x = 0{,}157.$$

Wie S. 499 erörtert, enthalten 700 bis 800 Thle. guten Kalkwassers 1 Thl. Calciumhydroxyd, 0,157 Thle. $Ca(OH)^2$ werden somit in 109,9 bis 125,6 Thln. Kalkwassers enthalten sein. Da zur Darstellung von *Aqua phagedaenica nigra* nach obiger Vorschrift auf 1 Thl. Quecksilberchlorür nur 60 Thle. Kalkwasser zur Anwendung gelangen sollen, so muss ein Theil des Calomels unverändert bleiben. Das *Aqua phagedaenica nigra* ist somit ein Gemenge von Quecksilberoxydul und Quecksilberchlorür in chlorcalciumhaltigem Wasser.

Quecksilberoxyd: HgO.

(Hg: 92,59, O: 7,41.)

Syn.: *Hydrargyrum oxydatum*, Mercurioxyd.

Geschichtliches. Das Quecksilberoxyd wurde bereits im 8. Jahrhundert von Geber durch sehr langes Erhitzen von metallischem Quecksilber bereitet. Das auf diese Weise gewonnene Präparat erhielt von den späteren Chemikern den Namen *Mercurius praecipitatus per se*, da es scheinbar ohne Mitwirkung eines anderen Körpers entstand.

Die Darstellung des Quecksilberoxyds aus salpetersaurem Quecksilber lehrte Raimundus Lullus im 13. Jahrhundert. Das derartig bereitete Präparat wurde von ihm als *Mercurius praecipitatus ruber* bezeichnet.

Wie bereits erwähnt, bildet sich das Quecksilberoxyd, wenn metallisches Quecksilber lange Zeit auf eine seinem Siedepunkte nahe Temperatur erhitzt wird, eine Operation, welche man früher behufs Gewinnung des sogenannten *Mercurius praecipitatus ruber per se* in langhalsigen Kolben (sogenannten Phiolen) vornahm. Schneller wird das Quecksilberoxyd gewonnen durch Erhitzen von salpetersaurem Quecksilberoxyd, oder durch Fällung der wässerigen Lösung eines Quecksilberoxydsalzes mit Kali- oder Natronlauge. Je nach der Bereitungsweise und der dadurch bedingten mehr oder minder feinen Vertheilung unterscheidet man a) auf trocknem Wege gewonnenes Quecksilberoxyd, *Hydrargyrum oxydatum via sicca paratum* und b) auf nassem Wege gewonnenes Quecksilberoxyd, *Hydrargyrum oxydatum via humida paratum*.

a) Auf trocknem Wege bereitetes Quecksilberoxyd.

Syn.: *Hydrargyrum oxydatum via sicca paratum*, *hydrargyrum oxydatum rubrum*, *mercurius praecipitatus ruber*, rothes Quecksilberoxyd, rother Quecksilberpräcipitat, rother Präcipitat, rothes Mercurioxyd.

Darstellung. 10 Thle. metallisches Quecksilber werden in einem Kolben oder in einer Porcellanschale mit 30 Thln. reiner Salpetersäure (von 30 Proc. HNO^3) übergossen und das Gemisch so lange im Wasserbade erwärmt, bis alles Quecksilber gelöst ist. Hierauf dampfe man die so erzielte klare Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul und salpetersaurem Quecksilberoxyd unter Umrühren im Sandbade zur vollständigen Trockne ein, zerreibe den Rückstand und bringe denselben in dünner Schicht in eine flache Porcellanschale. Letztere bedecke man mit einer anderen Porcellanschale oder mit einem Teller derartig, dass die convexe Seite sich etwa 1 cm weit über der

trocknen Salzmasse befindet und erhitze alsdann den Inhalt so lange unter zeitweiligem Umrühren im Sandbade, bis beim Abheben des Deckels keine gelben Dämpfe mehr wahrzunehmen sind, vielmehr an dem Deckel sich ein grauer Anflug von metallischem Quecksilber zeigt. Ist letztere Erscheinung eingetreten, so kann man annehmen, dass die im Wesentlichen aus basisch salpetersaurem Quecksilberoxyd bestehende trockne Salzmasse unter Entwickelung von Untersalpetersäure und Sauerstoff sich vollständig in Quecksilberoxyd verwandelt hat. Nach dem Erkalten ist das auf diese Weise gewonnene Quecksilberoxyd durch Zerreiben mit Wasser in einem unglasirten Porcellanmörser oder in einem Mörser von Achat oder Granit und darauf folgendes Schlämmen in ein möglichst feines Pulver zu verwandeln. Reibschalen aus Marmor oder Serpentin sind zu diesem Zwecke nicht anwendbar. Um Spuren von Salpetersäure aus dem derartig fein vertheilten Präparate zu entfernen, ist es erforderlich, dasselbe unter öfterem Umrühren mit Wasser, dem etwas Natronlauge zugesetzt ist, einige Zeit zu digeriren. Hierauf werde das Präparat auf einem Filter oder Colatorium gesammelt, durch Auswaschen mit destillirtem Wasser von Natronlauge vollständig befreit und schliesslich im Dunkeln bei mässiger Wärme getrocknet.

Bei der Darstellung des Quecksilberoxyds im Grossen pflegt man das aus 10 Thln. Quecksilbers in vorstehender Weise gewonnene trockne basisch salpetersaure Quecksilberoxyd vor der Ueberführung in Quecksilberoxyd noch mit 10 Thln. metallischen Quecksilbers derartig innig zu verreiben, dass keine Metallkügelchen mehr wahrzunehmen sind. Die auf diese Weise gewonnene graue, pulverige Masse wird alsdann, wie oben erörtert, durch Erhitzen in Quecksilberoxyd übergeführt. Hierbei wird durch Einwirkung des fein vertheilten Quecksilbers auf das basisch salpetersaure Quecksilberoxyd zunächst basisch salpetersaures Quecksilberoxydul gebildet, welches schliesslich bei weiterem Erhitzen, unter Abgabe von Untersalpetersäure, in Quecksilberoxyd übergeht.

10 Thle. reines Quecksilber liefern der Theorie nach 10,8 Thle. Quecksilberoxyd:

$$\underset{(200)}{Hg} : \underset{(216)}{HgO} = 10 : x; \quad x = 10{,}8.$$

In praxi wird die Ausbeute an Quecksilberoxyd nur wenig mehr betragen, als Quecksilber zur Anwendung gelangte.

Eigenschaften. Das in der vorstehenden Weise bereitete Quecksilberoxyd bildet, wenn die Darstellung desselben in grösserem Maassstabe geschah, glänzende, rothgelbe, krystallinische Schuppen oder mehr oder minder zusammenhängende, krystallinische Massen, welche zerrieben ein glanzloses, rothgelbes Pulver liefern. Bei der Darstellung in kleinen Quantitäten resultirt das Quecksilberoxyd nur als ein glanzloses, rothgelbes, krystallinisches Pulver. Das durch Oxydation an der Luft bereitete Quecksilberoxyd (*Mercurius praecipitatus per se*) bildet bisweilen rhombische Krystalle. Das specif. Gewicht des Quecksilberoxyds beträgt 11,1. Dasselbe ist geruchlos und besitzt einen widrig metallischen Geschmack. Es wirkt äusserst giftig.

In Wasser ist das Quecksilberoxyd nur sehr wenig löslich, jedoch genügt die davon gelöste kleine Menge, um dem damit geschüttelten oder gekochten Wasser eine alkalische Reaction und einen metallischen Geschmack zu verleihen. In Alkohol ist das Quecksilberoxyd unlöslich.

Von Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure wird das Quecksilberoxyd unter Bildung der entsprechenden Quecksilberoxydsalze gelöst.

Beim vorsichtigen Erhitzen nimmt das Quecksilberoxyd, ohne dabei eine Zersetzung zu erleiden, zunächst eine rothviolette, allmälig dunkelviolett und schliesslich fast schwarz werdende Färbung an, die jedoch beim Erkalten in die ursprüngliche rothgelbe Farbe wieder übergeht. Bei Temperaturen über 400° erleidet das Quecksilberoxyd eine Zersetzung in Quecksilber und Sauerstoff, Producte, die beim Abkühlen sich jedoch theilweise wieder vereinigen (vgl. S. 740). Auch schon bei gewöhnlicher Temperatur erleidet das Quecksilberoxyd allmälig eine Zersetzung in Quecksilber und Sauerstoff, wenn es längere Zeit dem Lichte ausgesetzt wird. Da in Folge dessen das Präparat auch eine Schwärzung erleidet, so muss dasselbe im Dunkeln aufbewahrt werden. In ähnlicher Weise, wie das Licht, wirken auch organische Substanzen, z. B. Fett, Gummi, Milchzucker, Traubenzucker, Pflanzenpulver, schon bei gewöhnlicher Temperatur allmälig zersetzend auf Quecksilberoxyd ein, wenn dieselben innig mit demselben verrieben werden und alsdann längere Zeit damit in Berührung bleiben. Schneller als bei gewöhnlicher Temperatur vollzieht sich die Zersetzung in der Wärme. An leicht oxydirbare Stoffe giebt das Quecksilberoxyd in letzterem Falle sogar mit grosser Heftigkeit den Sauerstoff ab. So verpuffen z. B. Kohle und Schwefel mit Lebhaftigkeit, wenn sie gemischt mit Quecksilberoxyd erhitzt werden. Mit Phosphor findet das Verpuffen sogar schon beim Daraufschlagen statt.

Wässerige phosphorige Säure und wässerige schweflige Säure werden namentlich in der Wärme durch Quecksilberoxyd, unter Abscheidung von Quecksilber, in Phosphorsäure, bezüglich in Schwefelsäure übergeführt.

Auch auf eine grössere Anzahl von Halogenverbindungen wirkt das Quecksilberoxyd verändernd ein, indem es ähnlich einer starken Base denselben die Halogenatome ganz oder theilweise entzieht und so jene Verbindungen in Hydroxyde überführt. Bringt man daher eine concentrirte wässerige Lösung von Chlorkalium, Chlornatrium oder Chlorammonium mit Quecksilberoxyd zusammen, so macht sich schon in der Kälte eine Einwirkung durch die eintretende alkalische Reaction des Gemenges bemerkbar. Die hierbei sich vollziehende Umsetzung in Kalium-, Natrium- oder Ammoniumhydroxyd einerseits und Quecksilberchlorid andererseits, wird durch Wärme wesentlich gefördert, z. B.:

$$\underset{\text{Chlorkalium}}{2\,KCl} + \underset{\text{Quecksilberoxyd}}{HgO} + \underset{\text{Wasser}}{H^2O} = \underset{\text{Kaliumhydroxyd}}{2\,KOH} + \underset{\text{Quecksilberchlorid}}{HgCl^2}$$

Das nach vorstehender Gleichung gebildete Quecksilberchlorid vereinigt sich zum Theil mit unverändertem Quecksilberoxyd zu Quecksilberoxychlorid.

Die Chlorverbindungen der alkalischen Erdmetalle werden durch Quecksilberoxyd nicht verändert, dagegen werden aus den Chlorverbin-

dungen des Magnesiums, des Zinks, des Nickels, des Kobalts, des Eisens und des Kupfers die Metalle vollständig oder theilweise in Gestalt der entsprechenden Hydroxylverbindungen abgeschieden.

Aehnlich wie die Chlorverbindungen wirken auch die Brom- und Jodverbindungen auf Quecksilberoxyd ein. In überschüssiger Jodkaliumlösung ist in Folge dessen das Quecksilberoxyd vollständig löslich, indem zunächst, entsprechend obiger Gleichung, Kaliumhydroxyd und Quecksilberjodid gebildet werden und letzteres alsdann als Kaliumquecksilberjodid in Lösung geht.

Ueber die weiteren Eigenschaften des Quecksilberoxyds, namentlich über die Unterscheidungsmerkmale zwischen dem auf trocknem und auf nassem Wege bereiteten s. unter *Hydrargyrum oxydatum flavum.*

Prüfung. Das zum arzneilichen Gebrauche bestimmte Quecksilberoxyd bilde ein äusserst feines, rothgelbes Pulver. Die Reinheit desselben ergiebt sich durch folgendes Verhalten:

1) Flüchtigkeit. Erhitzt man etwa 0,5 g des zu prüfenden Quecksilberoxydes in einem trocknen Reagensglase, so verflüchtige sich dasselbe vollständig, ohne dass dabei eine Entwickelung rother, sauer reagirender Dämpfe stattfindet: basisch salpetersaures Salz.

2) Salpetersäure. Auf einen Gehalt an Salpetersäure prüft man schärfer in folgender Weise: Etwa 0,5 g des zu prüfenden Präparates schüttle man in einem Reagirglase mit 10 bis 15 Tropfen destillirten Wassers an, füge alsdann das 2- bis 3 fache Volum concentrirter, reiner Schwefelsäure zu und überschichte nach dem Absetzen die heisse Mischung mit Eisenvitriollösung. Es mache sich selbst auch bei längerem Stehen keine braune Zone an der Berührungsfläche bemerkbar.

3) Löslichkeit. 1 Thl. des zu prüfenden Quecksilberoxyds löse sich in 5 Thln. reiner, verdünnter officineller Salpetersäure (1 : 1) vollständig klar auf: fremde, unlösliche Beimengungen. Die derartig erzielte Lösung werde durch Zusatz einiger Tropfen salpetersaurer Silberlösung nicht getrübt: Chlorverbindungen.

Auch in reiner, verdünnter officineller Salzsäure (1 : 1) löse sich das Quecksilberoxyd (1 : 5) vollkommen klar auf. Eine weissliche Trübung weist auf einen Gehalt an Quecksilberoxydul, ein allmälig sich bildender grauer Bodensatz auf einen Gehalt an metallischem Quecksilber hin.

4) Reaction. Das mit dem zu prüfenden Quecksilberoxyde geschüttelte Wasser zeige nur eine sehr schwache alkalische Reaction. Das Filtrat hinterlasse beim Verdunsten keinen, oder doch nur einen äusserst geringen Rückstand.

5) Gefälltes Quecksilberoxyd. Beim Erwärmen mit Oxalsäurelösung (1 : 10 bereitet) erleide das auf trocknem Wege bereitete Quecksilberoxyd keine merkliche Farbenveränderung (1 Thl. HgO, 10 Thle. Oxalsäurelösung). Zum Vergleiche der Färbung erwärme man 1 Thl. HgO mit 10 Thln. reinen Wassers. Die Anwesenheit beträchtlicherer Mengen von Quecksilberoxyd, welches auf nassem Wege bereitet ist, würde sich in Folge der Bildung von weissem oxalsaurem Quecksilberoxyd, durch ein Hellerwerden der Farbe zu erkennen geben (vgl. *Hydrargyrum oxydatum flavum*).

Das rothe Quecksilberoxyd findet ausser zu arzneilichen Zwecken, zur Darstellung anderer Quecksilberpräparate, sowie bisweilen auch als Oxydationsmittel Verwendung.

b) Auf nassem Wege bereitetes Quecksilberoxyd.

Syn.: *Hydrargyrum oxydatum via humida paratum*, *hydrargyrum oxydatum flavum*, *mercurius praecipitatus flavus*, gelbes oder gefälltes Quecksilberoxyd, gelber Quecksilberpräcipitat, gelber Präcipitat, gelbes Mercurioxyd.

Darstellung. Eine filtrirte Lösung von 10 Thln. Quecksilberchlorid in 100 Thln. lauwarmen destillirten Wassers werde unter Umrühren in eine mässig warme Mischung von 12 Thln. Natronlauge (vom specif. Gewicht 1,330 bis 1,334 = 30 bis 31 Proc. NaOH) und 120 Thln. destillirten Wassers gegossen und die Mischung noch einige Zeit, unter öfterem Umrühren, bei 30^0 bis 40^0 digerirt:

$HgCl^2$	+	$2NaOH$	=	HgO	+	$2NaCl$	+	H^2O
Quecksilberchlorid		Natriumhydroxyd		Quecksilberoxyd		Chlornatrium		Wasser
(271)		(80)		(216)				

Nach dem Absetzen werde die alkalische Flüssigkeit von dem Niederschlage durch Abgiessen getrennt, letzterer durch wiederholtes Anrühren mit lauwarmem, destillirtem Wasser von Chlornatrium möglichst befreit, schliesslich auf einem Filter gesammelt und noch so lange ausgewaschen, bis in dem mit Salpetersäure angesäuerten Filtrate durch salpetersaure Silberlösung keine Trübung mehr hervorgerufen wird. Hierauf werde der Niederschlag zwischen Fliesspapier im Dunkeln, bei einer 20^0 bis 30^0 nicht übersteigenden Temperatur, getrocknet.

10 Thle. Quecksilberchlorid liefern der Theorie nach 7,97 Thle. Quecksilberoxyd:

$$\underset{(271)}{HgCl^2} : \underset{(216)}{HgO} = 10 : x; \quad x = 7{,}97.$$

Bei der Darstellung des Quecksilberoxyds durch Fällung ist es erforderlich, die Quecksilberchloridlösung in die im Ueberschusse vorhandene Natronlauge zu giessen (nicht umgekehrt!), da anderenfalls schwerlösliches Quecksilberoxychlorid gebildet wird. Da auch bei der regelrechten, im Vorstehenden beschriebenen Bereitungsweise die Bildung letzterer Verbindung nicht ganz ausgeschlossen ist, so ist es nothwendig, die Mischung, welche überschüssiges Natriumhydroxyd enthalten muss, noch einige Zeit unter Umrühren gelinde zu erwärmen und erst dann den Niederschlag auszuwaschen.

Eigenschaften. Das auf nassem Wege bereitete Quecksilberoxyd bildet ein amorphes, gelbes, nicht rothes, zartes Pulver, welches die gleiche Zusammensetzung wie das auf trocknem Wege bereitete rothgelbe, krystallinische Präparat und auch die im Vorstehenden erörterten Eigenschaften des letzteren besitzt. Es unterscheidet sich das gefällte, gelbe Quecksilberoxyd von dem auf trocknem Wege bereiteten rothgelben Quecksilberoxyde durch die äusserst feine Vertheilung und die dadurch bedingte leichtere Zersetzbarkeit. In Folge dessen ist die

Wirkung des gelben Quecksilberoxyds auf den Organismus eine ungleich heftigere als die des rothen Quecksilberoxyds und darf es daher letzterem zu arzneilichen Zwecken nicht substituirt werden.

Schon am Licht erleidet das gelbe Quecksilberoxyd eine ungleich stärkere Zersetzung in Quecksilber und Sauerstoff, als dies bei dem rothen Quecksilberoxyde der Fall ist.

Wässerige Oxalsäurelösung führt das gelbe Quecksilberoxyd, wenn es in der Kälte damit geschüttelt wird, schnell in weisses oxalsaures Quecksilberoxyd über, wogegen das rothe Quecksilberoxyd damit erwärmt werden kann, ohne eine merkliche Zersetzung zu erleiden. Ameisensäure verbindet sich in der Kälte mit beiden Oxyden zu weissem ameisensaurem Quecksilberoxyde, welches in der Wärme unter Abscheidung von metallischem Quecksilber und Entwickelung von Kohlensäure zerlegt wird.

Erwärmt man das gelbe Quecksilberoxyd mit einer alkoholischen Lösung von Quecksilberchlorid, so geht es in schwarzes Oxychlorid über, während das rothe Quecksilberoxyd hierbei seine Farbe nicht verändert, sondern erst bei längerem Kochen geschwärzt wird.

Chlorgas wirkt auf das gelbe Quecksilberoxyd heftig ein, unter Bildung von Quecksilberoxychlorid und Unterchlorigsäureanhydrid (siehe S. 186), dagegen wird das rothe Quecksilberoxyd von Chlorgas in der Kälte nur wenig verändert. Bei Gegenwart von Wasser wird gelbes und rothes Quecksilberoxyd in gleicher Weise von Chlor angegriffen, indem Quecksilberoxychlorid und unterchlorige Säure gebildet werden (siehe S. 186). In ähnlicher Weise verhält sich auch Bromwasser (s. S. 196) und scheint auch Jodwasser zu wirken.

Wässerige Jodsäure wirkt in der Wärme nur auf das gelbe Quecksilberoxyd unter Bildung von weissem, jodsaurem Quecksilberoxyd ein, rothes Quecksilberoxyd wird davon nicht verändert. Erwärmt man das gelbe Quecksilberoxyd gelinde mit kohlensäurefreiem, wässerigem Ammoniak, so geht es schnell in ein hellgelbes Pulver von Dimercuriammoniumhydroxyd: $NHg^2OH + 2H^2O$, über, d. h. Ammoniumhydroxyd: NH^4OH, in welchem 4 Atome Wasserstoff durch 2 Atome des zweiwerthigen Quecksilbers ersetzt sind. Das rothe Quecksilberoxyd wird unter den gleichen Bedingungen nur sehr langsam verändert. Wird das Dimercuriammoniumhydroxyd in einem trocknen Ammoniakstrome auf 100° erhitzt, so verliert dasselbe Wasser und geht in dunkelbraunes, explosives Dimercuriammoniumoxyd: $\left.\begin{matrix} NHg^2 \\ NHg^2 \end{matrix}\right\} O$, über, d. h. Ammoniumoxyd: $\left.\begin{matrix} NH^4 \\ NH^4 \end{matrix}\right\} O$, in welchem 4 Atome Wasserstoff je einer Ammoniumgruppe: NH^4, durch 2 Atome des zweiwerthigen Quecksilbers ersetzt sind.

Von den concentrirten, wässerigen Lösungen des Chlorammoniums, des kohlensauren, schwefelsauren und salpetersauren Ammoniums wird das gelbe Quecksilberoxyd leicht aufgenommen, indem Salze des Dimer-

curiammoniumoxyds: $\left.\begin{matrix} NHg^2 \\ NHg^2 \end{matrix}\right\} O$, oder Doppelsalze des letzteren mit den entsprechenden Quecksilberoxydsalzen gebildet werden. Das rothe Quecksilberoxyd wird unter den gleichen Bedingungen ungleich weniger angegriffen, als das gelbe Quecksilberoxyd.

Prüfung. Die Reinheit des gelben Quecksilberoxyds ergiebt sich ausser durch vorstehende Merkmale noch durch die unter *Hydrargyrum oxydatum rubrum* angegebenen Prüfungsmethoden 1 bis 4 zu erkennen.

Aqua phagedaenica lutea.

Syn.: *Aqua mercurialis lutea, liquor hydrargyri bichlorati corrosivi cum calcaria usta,* phagedänisches Wasser, Altschadenwasser.

Unter obigen Namen ist ein Gemisch aus frisch gefälltem, gelbem Quecksilberoxyd und chlorcalciumhaltigem verdünntem Kalkwasser im arzneilichen Gebrauche.

Darstellung. 1 Thl. sehr fein gepulvertes Quecksilberchlorid werde in einem Mörser, unter allmäligem Zusatze, mit 300 Thln. Kalkwassers verrieben:

$HgCl^2$	+	$Ca(OH)^2$	=	HgO	+	$CaCl^2$	+	H^2O
Quecksilber-chlorid (271)		Calciumhydroxyd (74)		Quecksilber-oxyd		Chlor-calcium		Wasser

Nach vorstehender Gleichung bedürfen 271 Thle. Quecksilberchlorid zur vollständigen Zersetzung 74 Thle. Calciumhydroxyd, 1 Thl. Quecksilberchlorid wird also hierzu 0,273 Thle. Calciumhydroxyd erfordern:

$$271 : 74 = 1 : x; \quad x = 0,273.$$

Wie S. 499 erörtert, enthalten 700 bis 800 Thle. guten Kalkwassers 1 Thl. Calciumhydroxyd, 0,273 Thle. werden somit in 191,1 bis 218,4 Thln. Kalkwassers enthalten sein, so dass nach obiger Vorschrift ein beträchtlicher Ueberschuss an Kalkwasser zur Anwendung gelangt.

Wegen der leichten Zersetzbarkeit des gefällten Quecksilberoxyds im Lichte werde das *Aqua phagedaenica lutea* zur Dispensation frisch bereitet.

Fügt man zu überschüssiger gesättigter Quecksilberchloridlösung tropfenweise Kalkwasser, so entsteht zunächst eine bräunliche Trübung von Quecksilberoxychlorid, welche beim Umschütteln der Mischung wieder verschwindet, in Folge der Bildung einer löslichen Doppelverbindung von Quecksilberoxychlorid und Quecksilberchlorid. Bei weiterem Zusatze von Kalkwasser wird alsdann braunrothes, sich nicht mehr auflösendes Oxychlorid gebildet, welches schliesslich durch überschüssiges Kalkwasser in gelbes Quecksilberoxyd verwandelt wird.

Die gleichen Erscheinungen beobachtet man beim Anreiben von trocknem Quecksilberchlorid mit Kalkwasser.

Verbindungen des Quecksilbers mit sauerstoffhaltigen Säuren.

1) Quecksilberoxydul- oder Mercurosalze.

Die Quecksilberoxydul- oder Mercurosalze leiten sich von den betreffenden Säuren in der Weise ab, dass in denselben je zwei Atome Wasserstoff durch zwei Atome des zweiwerthigen Quecksilbers, welche durch je eine Affinität zu einem zweiwerthigen Atomcomplexe: $Hg^2 = \begin{matrix} Hg- \\ | \\ Hg- \end{matrix}$, vereinigt sind, ersetzt werden.

Schwefelsaures Quecksilberoxydul, Mercurosulfat, *Hydrargyrum sulfuricum oxydulatum:* Hg^2SO^4, bildet sich beim Erwärmen von concentrirter Schwefelsäure mit überschüssigem metallischem Quecksilber oder durch Fällung einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul in verdünnter Salpetersäure mit Schwefelsäure oder einem schwefelsauren Salze. Das schwefelsaure Quecksilberoxydul bildet ein weisses, schweres Krystallmehl oder kleine, farblose Prismen. In Wasser ist dasselbe nur wenig löslich, dagegen löst es sich leicht in heisser, concentrirter Schwefelsäure. Aus letzterer Lösung scheidet sich das Salz beim Erkalten zum Theil wieder krystallinisch aus, ein anderer Theil desselben kann durch Wasser gefällt werden.

Beim Erhitzen schmilzt das schwefelsaure Quecksilberoxydul ohne Zersetzung zu einer rothbraunen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt.

Salpetersaures Quecksilberoxydul: $Hg^2(NO^3)^2 + 2H^2O$.

(Hg: 71,43, N: 5,0, O: 17,14, H^2O: 6,43) oder (Hg^2O: 74,28, N^2O^5: 19,29, H^2O: 6,43).

Syn.: *Hydrargyrum nitricum oxydulatum, hydrargyrum nitricum*, salpetersaures Quecksilber, Mercuronitrat.

Geschichtliches. Das salpetersaure Quecksilberoxydul ist gemengt mit salpetersaurem Quecksilberoxyd bereits von Basilius Valentinus im 15. Jahrhundert dargestellt und als *Vitriolum mercurii* arzneilich angewendet worden.

Die Verschiedenheit des salpetersauren Quecksilberoxyduls von dem salpetersauren Quecksilberoxyd lehrte zuerst Bergmann im Jahre 1775 kennen.

Das salpetersaure Quecksilberoxydul bildet sich bei der Einwirkung kalter, verdünnter Salpetersäure auf überschüssiges metallisches Quecksilber, wogegen concentrirte Salpetersäure, namentlich beim Erwärmen, die Bildung von salpetersaurem Quecksilberoxyd veranlasst.

Darstellung. 1 Thl. metallisches Quecksilber wird in einer Porcellanschale mit 1 Thl. reiner officineller Salpetersäure (von 30 Proc. HNO^3) übergossen und alsdann das Gemenge, vor Staub geschützt, einige Tage an einen kühlen Ort bei Seite gestellt:

$6 Hg$	+ $8 HNO^3$	+ $2 H^2O$	= $3 [Hg^2(NO^3)^2 + 2 H^2O]$	+ $2 NO$
Quecksilber (1200)	Salpetersäure (504 = 1680 v. 30 Proc.)	Wasser	Salpetersaures Quecksilberoxydul (1680)	Stickoxyd

Das nach obiger Vorschrift im Ueberschusse vorhandene Quecksilber löst sich allmälig zum Theil auf, unter Entwickelung von Stickoxyd, welches an der Luft sich in rothe Dämpfe von Untersalpetersäure verwandelt. Das in Folge dessen gebildete salpetersaure Quecksilberoxydul scheidet sich nach einiger Zeit auf der Oberfläche des Quecksilbers in Krystallen aus. Sobald sich die Menge derselben nicht mehr vermehrt, sammle man die Salzmasse auf einem Trichter, welcher lose mit einem Glasstabe verstopft ist und lasse die Mutterlauge und das noch unveränderte Quecksilber möglichst vollständig abfliessen. Die so gewonnenen Krystalle sind durch Umkrystallisation aus warmem Wasser zu reinigen. Zu diesem Behufe übergiesse man dieselben in zerriebenem Zustande mit ungefähr dem gleichen Gewichte warmen Wassers, füge einige Tropfen Salpetersäure zu, filtrire die vollkommen klare Lösung in ein Becherglas und stelle dieselbe 24 Stunden an einen kühlen Ort bei Seite. Die ausgeschiedenen Krystalle sind nach dem vollständigen Abtropfen zwischen Fliesspapier bei gewöhnlicher Temperatur zu trocknen.

Wegen der leichten Oxydirbarkeit des salpetersauren Quecksilberoxyduls empfiehlt es sich nicht, zur Erzielung weiterer Krystallisationen, die bei der Darstellung desselben erhaltenen Mutterlaugen einzudampfen. Dagegen lassen sich dieselben zur Darstellung von Quecksilberoxyd (s. S. 781), oder, nach der Verdünnung mit Wasser, zur Bereitung von gefälltem Calomel (s. S. 750) gut verwenden.

Das rückständige Quecksilber kann nach dem sorgfältigen Auswaschen mit destillirtem Wasser und Trocknen als reines Quecksilber weitere Verwendung finden.

Die Ausbeute an salpetersaurem Quecksilberoxydul müsste der Theorie nach (vergl. obige Gleichung) ebenso viel betragen, als die Menge Salpetersäure von 30 Proc., welche bei der Darstellung desselben zur Anwendung kam. In praxi beträgt die Ausbeute nur etwa die Hälfte davon.

Eigenschaften. Das salpetersaure Quecksilberoxydul krystallisirt in farblosen, monoklinen Tafeln oder Säulen, welche 2 Molecüle Krystallwasser enthalten: $Hg^2(NO^3)^2 + 2 H^2O$.

An trockener Luft, schneller über Schwefelsäure, verliert das Salz sein Krystallwasser. Erhitzt, schmilzt das salpetersaure Quecksilberoxydul bei 70° unter theilweiser Zersetzung. Bei höherer Temperatur zerfällt es in Quecksilberoxyd und Untersalpetersäure:

$$Hg^2(NO^3)^2 = 2 HgO + 2 NO^2.$$

In ungefähr gleich viel warmen Wassers löst sich das salpetersaure Quecksilberoxydul klar auf zu einer Flüssigkeit von saurer Reaction und von ätzend-metallischem Geschmacke. Leichter noch erfolgt die Lösung des Salzes auf Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure. Durch viel Wasser

erleidet das salpetersaure Quecksilberoxydul eine theilweise Zersetzung, indem sich hellgelbes, basisch salpetersaures Salz abscheidet:

$$Hg^2(NO^3)^2 + H^2O = Hg^2\begin{cases}NO^3\\OH\end{cases} + HNO^3$$

Salpetersaures Quecksilberoxydul	Wasser	Basisch salpeters. Quecksilberoxydul	Salpetersäure

Die nach vorstehender Gleichung bei Zusatz von viel Wasser aus dem salpetersauren Quecksilberoxydul abgespaltene Salpetersäure hält einen Theil des Salzes stets unzersetzt in Lösung.

Die Lösung des salpetersauren Quecksilberoxyduls in verdünnter Salpetersäure färbt die Haut roth; allmälig gehen jedoch die rothen Flecken, in Folge der Reduction des Quecksilbernitrats zu Metall, in Schwarz über. In gleicher Weise wie die Haut werden durch salpetersaure Quecksilberoxydullösung auch alle Eiweisskörper geröthet, so dass man sich einer derartigen Lösung zur Erkennung derselben bedienen kann. Zu diesem Zwecke findet eine oxydhaltige Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul unter dem Namen „Millon'sches Reagens“ Verwendung.

Die Darstellung des Millon'schen Reagens geschieht durch Lösen von 1 Thl. metallischen Quecksilbers in 1 Thl. kalter, rauchender Salpetersäure und Verdünnen der Lösung mit 2 Thln. destillirten Wassers.

Das salpetersaure Quecksilberoxydul geht mit Leichtigkeit in basische Salze von verschiedener Zusammensetzung über, welche zum Theil in gut krystallisirtem Zustande erhalten werden können. Wie bereits erwähnt, wird aus dem normalen salpetersauren Quecksilberoxydul durch Zusatz von viel Wasser ein basisches Salz: $Hg^2\begin{cases}NO^3\\OH\end{cases}$, gebildet. Letzteres erleidet beim Kochen mit Wasser eine weitere Zerlegung in Quecksilberoxyd und in basisch salpetersaures Quecksilberoxyd.

Lässt man Salpetersäure lange Zeit auf überschüssiges Quecksilber einwirken, so wird neben neutralem salpetersaurem Quecksilberoxydul ein basisches Salz, $\left[Hg^2(NO^3)^2 + Hg^2\begin{cases}NO^3\\OH\end{cases}\right]$, gebildet, welches in langen, dünnen, prismatischen Krystallen sich ausscheidet. Erwärmt man die bei der Darstellung des neutralen salpetersauren Quecksilberoxyduls gewonnenen Krystalle längere Zeit mit der Mutterlauge und dem im Ueberschusse vorhandenen Quecksilber, so scheiden sich beim Erkalten Krystalle aus von der Zusammensetzung $\left[Hg^2(NO^3)^2 + 4\,Hg^2\begin{cases}NO^3\\OH\end{cases}\right]$.

Prüfung. Die Reinheit des salpetersauren Quecksilberoxyduls ergiebt sich zunächst durch die vollständige Farblosigkeit der Krystalle — ein grösserer Gehalt an basischem Salze zeigt sich durch eine Gelbfärbung derselben an — und die vollständige Löslichkeit derselben in gleich viel warmen Wassers, dem einige Tropfen Salpetersäure zugesetzt sind. Die Anwesenheit von basisch salpetersaurem Salz würde sich in letzterem Falle durch die Abscheidung eines

gelben, zuweilen durch Quecksilber grau gefärbten, aus basisch salpetersaurem Quecksilberoxyd bestehenden Niederschlages kennzeichnen.

Beim Erhitzen verflüchtige sich das zu prüfende Salz, ohne einen Rückstand zu hinterlassen.

Quecksilberoxydsalz. 0,5 g des zu prüfenden Quecksilberoxydulnitrats werde mit der gleichen Menge Chlornatrium verrieben und alsdann das Gemisch mit Wasser ausgezogen. Bei Abwesenheit von Quecksilberoxydsalz erleidet das klare Filtrat weder durch Schwefelwasserstoffwasser eine Bräunung, noch durch Zinnchlorürlösung eine Trübung, indem alles Quecksilberoxydulnitrat durch das Chlornatrium in unlösliches Quecksilberchlorür (Calomel) übergeführt wird. Das etwa vorhandene Quecksilberoxydsalz geht dagegen als Quecksilberchlorid in Lösung und kann daher in der filtrirten Flüssigkeit durch obige Reagentien nachgewiesen werden:

$Hg^2(NO^3)^2$	+	2 NaCl	=	Hg^2Cl^2	+	$2\,NaNO^3$
Salpetersaures Quecksilberoxydul		Chlornatrium		Quecksilberchlorür		Salpetersaures Natrium
$Hg(NO^3)^2$	+	2 NaCl	=	$HgCl^2$	+	$2\,NaNO^3$
Salpetersaures Quecksilberoxyd		Chlornatrium		Quecksilberchlorid		Salpetersaures Natrium

Liquor hydrargyri nitrici oxydulati.

Syn.: *Hydrargyrum nitricum oxydulatum solutum*, *liquor Bellostii*, flüssiges salpetersaures Quecksilberoxydul, gelöstes Mercuronitrat.

Unter obigem Namen ist eine 10 Proc. salpetersaures Quecksilberoxydul, $[Hg^2(NO^3)^2 + 2\,H^2O]$, enthaltende Lösung im arzneilichen Gebrauche, welche möglichst nur zur Dispensation bereitet werde.

Darstellung. 100 Thle. krystallisirtes salpetersaures Quecksilberoxydul werden in einem Porcellanmörser fein zerrieben, hierauf 15 Thle. reiner officineller Salpetersäure (von 30 Proc. HNO^3) zugesetzt und schliesslich das Gemisch unter Vermeidung von Wärme in so viel destillirtem Wasser aufgelöst, dass die ganze Menge 1000 Thle. betrage.

Der in vorstehender Weise bereitete *Liquor hydrargyri nitrici oxydulati* bilde eine klare, farblose Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1,10 bei 15⁰ C., welche frei sei von salpetersaurem Quecksilberoxyd (siehe unter *Hydrarg. nitric. oxydulat.*).

Da das salpetersaure Quecksilberoxydul im gelösten Zustande leicht Sauerstoff aufnimmt und sich in Folge dessen theilweise in salpetersaures Quecksilberoxyd verwandelt, so werde die Lösung desselben zum arzneilichen Gebrauche jedesmal frisch bereitet oder werde dieselbe, wenn sie vorräthig gehalten wird, in wohl verschlossenen Gefässen über etwas metallischem Quecksilber aufbewahrt. Durch letzteres wird die Oxydation möglichst verhindert.

Die Lösung des salpetersauren Quecksilberoxyduls dient zur Darstellung von gefälltem Calomel, von *Mercurius solubilis Hahnemanii*, sowie als Reagens auf freies Ammoniak (s. S. 215).

Phosphorsaures Quecksilberoxydul, *Mercurophosphat, Hydrargyrum phosphoricum oxydulatum*: $Hg^6(PO^4)^2$, wird als ein weisser, amorpher, in Wasser unlöslicher Niederschlag erhalten durch Eingiessen einer Lösung von 10 Thln. salpetersauren Quecksilberoxyduls in eine solche von 8 Thln. zweibasisch phosphorsauren Natriums. Letzteres sei im Ueberschusse vorhanden.

Kohlensaures Quecksilberoxydul, Mercurocarbonat: Hg^2CO^3, entsteht als ein hellgelber, in Wasser unlöslicher Niederschlag, wenn eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul in eine Lösung von saurem kohlensaurem Natrium gegossen wird.

2) Quecksilberoxyd- oder Mercurisalze.

Die Quecksilberoxyd- oder Mercurisalze leiten sich von den betreffenden Säuren in der Weise ab, dass in denselben je 2 Atome Wasserstoff durch 1 Atom des zweiwerthigen Quecksilbers ersetzt sind.

Schwefelsaures Quecksilberoxyd: $HgSO^4$.

(Hg: 67,57, S: 10,81, O: 21,62) oder (HgO: 72,97, SO^3: 27,03.)

Syn.: *Hydrargyrum sulfuricum oxydatum*, schwefelsaures Quecksilber, Mercurisulfat.

Geschichtliches. Ein Gemisch aus schwefelsaurem Quecksilberoxydul und Oxyd wurde bereits im 14. Jahrhundert durch Erhitzen von Quecksilber und Schwefelsäure bereitet. Die Darstellung von basisch schwefelsaurem Quecksilberoxyd, der später als *Turpethum minerale* bezeichneten Verbindung, lehrte im 15. Jahrhundert Basilius Valentinus.

Ueber die Darstellung des schwefelsauren Quecksilberoxyds siehe unter Quecksilberchlorid Seite 763.

Eigenschaften. Das schwefelsaure Quecksilberoxyd bildet eine weisse, krystallinische Masse, oder wenn es aus überschüssiger Schwefelsäure krystallisirt worden ist, silberglänzende, sternförmig gruppirte Blättchen. Bei vorsichtigem Erhitzen nimmt das Salz ohne dabei eine Zersetzung zu erleiden zunächst eine gelbe, dann braune Farbe an, die beim Erkalten wieder in Weiss übergeht. Bei Rothgluth zersetzt sich das schwefelsaure Quecksilberoxyd zunächst in Schwefligsäureanhydrid, Sauerstoff und schwefelsaures Quecksilberoxydul, welches schliesslich bei längerem Erhitzen eine weitere Zerlegung in Quecksilber, Schwefligsäureanhydrid und Sauerstoff erleidet.

Bringt man das schwefelsaure Quecksilberoxyd mit sehr wenig Wasser zusammen, so geht es allmälig in weisse Krystalle: $HgSO^4 + H^2O$, über. Durch Zusatz von viel Wasser, namentlich in der Wärme, wird das schwefelsaure Quecksilberoxyd in freie Schwefelsäure und in

gelbes, basisch schwefelsaures Quecksilberoxyd: $HgSO^4 + 2HgO$, gespalten. Letztere Verbindung war früher unter dem Namen Mineralturpeth, mineralischer Turbith, *Turpethum minerale* oder *Hydrargyrum sulfuricum basicum* im arzneilichen Gebrauche.

Das Mineralturpeth kann einfacher in folgender Weise bereitet werden: 10 Thle. salpetersaurer Quecksilberoxydlösung [*Liquor hydrargyri nitrici oxydati* (s. dort)] werden unter Umrühren in eine heisse Lösung von 5 Thln. krystallisirten schwefelsauren Natriums in 20 Thln. Wassers gegossen. Nach dem Erkalten werde der Niederschlag auf einem Filter gesammelt, mit Wasser bis zur neutralen Reaction ausgewaschen, und alsdann im Dunkeln bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

Das neutrale schwefelsaure Quecksilberoxyd: $HgSO^4$, dient als Ausgangsmaterial zur fabrikmässigen Darstellung von Quecksilberchlorür und von Quecksilberchlorid (s. dort) und gemengt mit saurem schwefelsaurem Kalium zur Füllung galvanischer Batterien.

Salpetersaures Quecksilberoxyd: $Hg(NO^3)^2$.

Syn.: *Hydrargyrum nitricum oxydatum*, *hydrargyrum nitricum*, salpetersaures Quecksilber, Mercurinitrat.

Das neutrale salpetersaure Quecksilberoxyd: $Hg(NO^3)^2$, ist nur schwierig im reinen, krystallisirten Zustande zu erhalten, da dasselbe einestheils sehr zerfliesslich ist, anderentheils aber auch grosse Neigung besitzt basische Salze zu bilden.

Darstellung. Das neutrale salpetersaure Quecksilberoxyd wird erhalten: a) durch Auflösen von 1 Thl. Quecksilberoxyd in 2 Thln. reiner, officineller Salpetersäure (von 30 Proc. HNO^3), oder b) durch Kochen von 1 Thl. metallischen Quecksilbers mit 3 Thln. reiner officineller Salpetersäure (von 30 Proc. HNO^3), bis eine herausgenommene Probe in verdünnter Kochsalzlösung keine Trübung mehr hervorruft (Quecksilberchlorür), d. h. bis alles salpetersaure Quecksilberoxydul in salpetersaures Quecksilberoxyd verwandelt ist.

a)	HgO	+	$2HNO^3$	=	$Hg(NO^3)^2$	+	H^2O	
	Quecksilberoxyd (216)		Salpetersäure (126 = 420 v. 30 Proc.)		Salpetersaures Quecksilberoxyd (324)		Wasser	

b)	$3Hg$	+	$8HNO^3$	=	$3Hg(NO^3)^2$	+	$2NO$	+	$4H^2O$	
	Quecksilber (600)		Salpetersäure (504 = 1680 von 30 Proc.)		Salpetersaures Quecksilberoxyd (972)		Stickoxyd		Wasser	

Wird die auf die eine oder die andere Weise erzielte Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd über Schwefelsäure verdunstet, so scheidet sich das Salz in weissen, zerfliesslichen Krystallen aus von der Zusammensetzung: $2Hg(NO^3)^2 + H^2O$. Dasselbe Salz wird aus der concentrirten Lösung durch rauchende Salpetersäure abgeschieden. Bei — 15° krystallisiren aus der concentrirten Lösung des salpetersauren Quecksilber-

oxyds farblose, rhombische Tafeln von der Zusammensetzung: $Hg(NO^3)^2 + 8 H^2O$.

Wie bereits erwähnt, besitzt das salpetersaure Quecksilberoxyd grosse Neigung basische Salze zu bilden. Schon beim Verdünnen der möglichst säurefreien Lösung des neutralen Salzes mit viel kaltem Wasser, ebenso beim Eindampfen der Lösung desselben, scheidet sich ein weisses, pulveriges Salz von der Formel: $Hg(NO^3)^2 + 2 HgO + H^2O$ aus, welches beim Auswaschen mit warmem Wasser zunächst in noch basischere Verbindungen und schliesslich in reines Quecksilberoxyd übergeht.

Das salpetersaure Quecksilberoxyd dient im mehr oder minder basischem Zustande als Ausgangsmaterial zur Darstellung von Quecksilberoxyd.

Liquor hydrargyri nitrici oxydati.

Syn.: *Hydrargyrum nitricum oxydatum solutum*, flüssiges salpetersaures Quecksilberoxyd, gelöstes Mercurinitrat.

Unter obigem Namen war früher eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd, welche 12,5 Proc. Quecksilberoxyd: HgO, oder 18,75 Proc. salpetersaures Quecksilberoxyd: $Hg(NO^3)^2$, enthielt, im arzneilichen Gebrauche.

Darstellung. 12,5 Thle. Quecksilberoxyd werden durch gelindes Erwärmen in einem Kölbchen in 25 Thln. reiner officineller Salpetersäure (von 30 Proc. HNO^3) gelöst und die erkaltete Lösung alsdann mit destillirtem Wasser bis auf 100 Thle. verdünnt.

Die nach vorstehender Vorschrift bereitete Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd bildet eine farblose, stark ätzende Flüssigkeit vom specifischen Gewichte 1,175 bis 1,185, welche ähnlich wie die Lösung des salpetersauren Quecksilberoxyduls die Haut und alle Eiweisskörper roth färbt.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des *Liquor hydrargyri nitrici oxydati* ergiebt sich durch das richtige specifische Gewicht, die vollständige Flüchtigkeit des bei dem Verdunsten verbleibenden Rückstandes und das Nichtgetrübtwerden desselben durch Zusatz sowohl von verdünnter Salzsäure: Quecksilberoxydulnitrat, als auch von salpetersaurer Silberlösung: Quecksilberchlorid.

Eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd, welche 7,72 Proc. Quecksilberoxyd, entsprechend 11,58 Proc. salpetersaurem Quecksilberoxyd, enthält, findet Verwendung zur maassanalytischen Bestimmung des Harnstoffes (vergl. II. organ. Theil).

Unguentum hydrargyri citrinum.

Syn.: *Unguentum mercuriale citrinum*, *unguentum hydrargyri nitrici*, *unguentum citrinum*, *balsamum mercuriale*, gelbe Quecksilbersalbe.

Unter vorstehenden Bezeichnungen findet ein Gemisch aus salpetersaurer Quecksilberoxydlösung und Fett arzneiliche Anwendung (Krätzsalbe).

Darstellung. 1 Thl. metallisches Quecksilber wurde unter Anwendung von Wärme in 3 Thln. reiner Salpetersäure (von 30 Proc. HNO^3) gelöst, die erzielte Lösung etwa 5 Minuten lang in einem Kölbchen gekocht und alsdann dieselbe zum Erkalten bei Seite gestellt. Die auf diese Weise bereitete, etwa 30° C. warme Quecksilberlösung werde alsdann in einem Porcellanmörser mit 18 Thln. geschmolzenen und wieder halb erkalteten Schweinefetts innig gemischt und die dickflüssige Masse schliesslich in Papierkapseln ausgegossen. Nach dem Erkalten werde die Masse mittelst eines Hornspatels (eiserne Gegenstände dürfen nicht damit in Berührung gebracht werden) in kleine Würfel geschnitten und diese vor Licht geschützt aufbewahrt.

An Stelle obiger Quecksilberlösung kann auch eine Auflösung von 1,1 Thle. Quecksilberoxyd in 2,2 Thln. reiner Salpetersäure (von 30 Proc. HNO^3) mit 18 Thln. Fett in der angegebenen Weise gemischt werden.

Die gelbe Quecksilbersalbe besitzt die Consistenz des Talges. Im frisch bereiteten Zustande zeigt dieselbe eine blassgelbliche Farbe, welche jedoch bei der Aufbewahrung allmälig in Weiss übergeht.

Phosphorsaures Quecksilberoxyd, *Hydrargyrum phosphoricum oxydatum*, Mercuriphosphat: $Hg^3(PO^4)^2$, wird als ein weisser, in Wasser unlöslicher Niederschlag erhalten, wenn man eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd (100 Thln. *Liquor hydrargyri nitrici oxydati*) unter Umrühren in eine im Ueberschusse vorhandene Lösung von zweibasisch phosphorsaurem Natrium [25 Thle. ($Na^2HPO^4 + 12 H^2O$) in 150 Thln. Wassers] giesst.

Quecksilberchloridlösung wird durch zweibasisch phosphorsaures Natrium nicht gefällt. Fügt man daher zu dem nach obigen Angaben frisch gefällten phosphorsauren Quecksilberoxyde Kochsalzlösung, so verschwindet der Niederschlag wieder, indem er sich mit dem Chlornatrium zu Quecksilberchlorid und Natriumphosphat umsetzt.

Kohlensaures Quecksilberoxyd, Mercuricarbonat, ist nur in Gestalt von basischen Salzen bekannt. Eine Verbindung von der Zusammensetzung $HgCO^3 + 2 HgO$ entsteht als ein braunrother Niederschlag, wenn man eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd in überschüssige Kaliumbicarbonatlösung giesst. Bei Anwendung einer im Ueberschusse vorhandenen Lösung von neutralem kohlensaurem Kalium (Pottasche) oder von neutralem kohlensaurem Natrium (Soda) entsteht ein rothbrauner Niederschlag: $HgCO^3 + 3 HgO$.

Ueber das Verhalten von Quecksilberchloridlösung gegen saures und neutrales kohlensaures Natrium s. S. 464.

Schwefelverbindungen des Quecksilbers.

Das Quecksilber verbindet sich mit dem Schwefel nur in einem Mengenverhältnisse zu Quecksilbersulfid oder Mercurisulfid: HgS.

Ein dem Quecksilberoxydul entsprechendes Quecksilbersulfür oder Mercurosulfid: Hg^2S, ist nicht bekannt. In allen Fällen, wo man die Bildung letzterer Verbindung erwarten sollte, entsteht nur ein Gemisch aus Quecksilbersulfid und Quecksilber.

Das Quecksilbersulfid: HgS, ist in zwei Modificationen bekannt: a) in einer krystallinischen, rothen Modification: rothes Quecksilbersulfid oder *Hydrargyrum sulfuratum rubrum*; b) in einer amorphen, schwarzen Modification: schwarzes Quecksilbersulfid oder *Hydrargyrum sulfuratum nigrum*.

a. Rothes Quecksilbersulfid: HgS.

(Hg: 86,21, S: 13,79.)

Syn.: *Hydrargyrum sulfuratum rubrum*, *Cinnabaris*, rothes Schwefelquecksilber, rothes Mercurisulfid, Zinnober, Vermillon.

Geschichtliches. Das rothe Schwefelquecksilber fand bereits im Alterthume in Gestalt des natürlich vorkommenden Zinnobers als Malerfarbe Verwendung, wurde jedoch häufig mit Mennige und anderen rothen Farbstoffen verwechselt.

Die künstliche Darstellung des Zinnobers auf trocknem Wege aus Quecksilber und Schwefel scheint bereits den arabischen Chemikern, besonders Geber (8. Jahrhundert), bekannt gewesen zu sein, wogegen die Bildung des Zinnobers auf nassem Wege erst im Jahre 1687 durch G. Schulz beobachtet wurde. Die praktische Darstellung des Zinnobers auf nassem Wege lehrte Kirchhoff im Jahre 1797, später Brunner und Döbereiner näher kennen.

Die Zusammensetzung des rothen Schwefelquecksilbers ist endgültig durch die Untersuchungen von Proust (1801) und Seguin (1814) festgestellt worden, indem dieselben den Nachweis lieferten, dass in dem Zinnober kein Sauerstoff, sondern nur Quecksilber und Schwefel enthalten sei. Den Nachweis der gleichen Zusammensetzung von rothem und schwarzem Schwefelquecksilber führte erst Fuchs im Jahre 1833, welcher gleichzeitig ermittelte, dass der Unterschied zwischen den beiden Verbindungen nur darin besteht, dass das rothe Schwefelquecksilber sich in dem krystallinischen, das schwarze Schwefelquecksilber dagegen in dem amorphen Zustande befindet.

Vorkommen. Ueber das Vorkommen des Zinnobers siehe unter Quecksilber S. 737.

Der natürlich vorkommende Zinnober — Bergzinnober, *Cinnabaris nativa* — besitzt nicht den Grad der Reinheit, dass er directe Verwendung als Malerfarbe oder zu pharmaceutischen Zwecken finden könnte. Aus diesem Grunde stellt man den Zinnober, welcher als Farbematerial etc. benutzt werden soll, künstlich dar und zwar geschieht dies theils auf trocknem, theils auf nassem Wege — *Cinnabaris facticia.*

Darstellung.

a) Auf trocknem Wege. Die Hauptmenge des auf trocknem Wege künstlich dargestellten Zinnobers wird in Idria (Krain), in Holland und in China gewonnen.

Behufs Darstellung von Zinnober vermischt man in Idria je 21 kg Quecksilber mit 4 kg Schwefel in kleinen Fässern, die inwendig mit vorspringenden Leisten versehen sind und durch ein Mühlwerk in Rotation versetzt werden. Sind beide Körper zu einer schwarzen, pulverigen Masse vereinigt, so bringt man je 50 kg davon in gusseiserne, birnförmige Kolben, welche mit einem eisernen Helme verschlossen sind, und erhitzt die Masse so lange gelinde, bis die anhaftende Feuchtigkeit und der überschüssige Schwefel sich verflüchtigt haben. Unter lebhafter Feuererscheinung findet hierbei eine vollständige Vereinigung von Quecksilber und Schwefel zu Schwefelquecksilber statt. Nach Beendigung dieses Processes ersetzt man die eisernen Helme durch thönerne, die mit einer Vorlage verbunden sind, und bewirkt durch verstärktes Feuer die Sublimation des Schwefelquecksilbers, welches sich als Zinnober in dem thönernen Helme ansetzt. Nach Beendigung der Sublimation und dem Erkalten des Apparates wird der Helm zerschlagen und nur die dunkelroth gefärbten Stücke des Sublimates in den Handel gebracht. Die weniger lebhaft gefärbten Stücke werden einer nochmaligen Sublimation unterworfen.

Die auf diese Weise gewonnenen, dunkelrothen, krystallinischen Massen werden zerkleinert und zwischen Mühlsteinen auf das Feinste zermahlen. Den derartig fein vertheilten Zinnober — Vermillon — kocht man alsdann mit verdünnter Kalilauge aus, wäscht ihn hierauf anfangs mit verdünnter Lauge und schliesslich anhaltend mit Wasser aus, um ihn endlich bei 70 bis 90^0 C. zu trocknen.

In einer ähnlichen Weise wie in Idria wird auch in Holland der Zinnober dargestellt. An Stelle der gusseisernen Sublimirkolben pflegt man jedoch hier thönerne Sublimirgefässe zu verwenden, welche man mit möglichst genau anschliessenden Eisenplatten verschliesst.

Ein Zusatz von 1 Proc. Schwefelantimon soll bei nochmaliger Sublimation die Farbe des Zinnobers wesentlich feuriger machen, namentlich wenn der nach der Resublimation erzielte Zinnober noch mehrere Male mit Schwefelleberlösung gekocht und dann ausgewaschen wird.

Ueber die Bereitung des chinesischen Zinnobers, welcher sich durch besondere Schönheit der Farbe auszeichnet, ist bis jetzt nichts Näheres bekannt.

b) Auf nassem Wege. Der auf nassem Wege bereitete Zinnober zeichnet sich vor dem auf trocknem Wege gewonnenen durch eine bei weitem feuerigere Farbe aus.

Behufs Gewinnung des Zinnobers auf nassem Wege verreibt man zunächst 300 Thle. metallisches Quecksilber mit 114 Thln. Schwefelblumen auf das

Innigste, übergiesst alsdann die aus schwarzem Schwefelquecksilber und überschüssigem Schwefel bestehende schwarze Masse mit einer Lösung von 75 Thln. Kaliumhydroxyd in 400 bis 450 Thln. Wasser und digerirt das Gemisch, unter Ersatz des verdampfenden Wassers, so lange bei 45^0 (8 bis 12 Stunden lang), bis die Farbe derselben in ein feuriges Roth übergegangen ist. Ist dieser Punkt erreicht, so giesst man die Masse in kaltes Wasser, sammelt hierauf den abgeschiedenen Zinnober, wäscht ihn sorgfältig mit Wasser aus und trocknet ihn schliesslich bei mässiger Temperatur.

Bei der im Vorstehenden beschriebenen Bereitungsweise wird durch die Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf den im Ueberschusse vorhandenen Schwefel Schwefelkalium gebildet, welches bei Gegenwart von Kaliumhydroxyd die Fähigkeit besitzt, das schwarze, amorphe Schwefelquecksilber in rothes, krystallinisches Schwefelquecksilber zu verwandeln, wenn es längere Zeit damit digerirt wird.

Auch durch Digestion von weissem, nichtschmelzbarem Präcipitat mit einer Lösung von Mehrfach-Schwefelammonium, oder durch längeres Schütteln von metallischem Quecksilber mit Fünffach-Schwefelkaliumlösung, oder durch vorsichtiges Erwärmen von Quecksilberoxydsalzen mit einer Lösung von unterschwefligsaurem Natrium, kann Schwefelquecksilber von lebhaft rother Farbe erhalten werden.

Eigenschaften. Der natürliche Zinnober kommt in rothen, hexagonalen Krystallen oder in körnig-krystallinischen Massen vor. Eine gleiche Krystallform wie die natürliche Verbindung besitzt zuweilen auch der auf trocknem Wege künstlich bereitete Zinnober. Meist bildet letzterer jedoch nur eine faserige, krystallinische, cochenillerothe Masse, welche zerrieben, ebenso wie der natürliche Zinnober, ein prächtig scharlachrothes, geruch- und geschmackloses Pulver liefert. Der auf nassem Wege gewonnene künstliche Zinnober wird direct in Gestalt eines feurig-scharlachrothen Pulvers erhalten.

Das specifische Gewicht des krystallisirten Zinnobers beträgt 8,0 bis 8,1. Das specifische Gewicht des Dampfes wurde abweichend von der Berechnung als 5,51 (Luft = 1) oder 79,6 (H = 1) ermittelt, eine Erscheinung, welche vielleicht in einer theilweisen Dissociation des Zinnoberdampfes eine Erklärung findet.

In Wasser und in Alkohol ist der Zinnober vollständig unlöslich. Von Salzsäure wird derselbe[1]), je nach der Concentration der Säure, der Dauer der Einwirkung und der dabei obwaltenden Temperatur mehr oder weniger in Quecksilberchlorid, Quecksilberchlorür, Schwefelwasserstoff und Schwefel zerlegt. Concentrirte Salzsäure wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff, theilweise zersetzend auf Zinnober ein. Verdünnte Salzsäure greift auch in der Wärme das rothe Quecksilbersulfid nur wenig an.

Concentrirte Jodwasserstoffsäure löst den Zinnober schon in der Kälte, verdünnte Jodwasserstoffsäure erst beim Erwärmen unter Ent-

---

[1]) Entgegen den bisherigen Annahmen (E. Teuber).

wickelung von Schwefelwasserstoff und Bildung von Quecksilberjodid auf. Aehnlich verhält sich Bromwasserstoffsäure.

Verdünnte und concentrirte Salpetersäure sind selbst beim Kochen ohne Einwirkung auf den Zinnober, jedoch wird er von Salpetersäure (1,4 specifisches Gewicht) gelöst, wenn er im zugeschmolzenen Rohre damit auf 120^0 erhitzt wird.

Königswasser löst das rothe Schwefelquecksilber schon in der Kälte als Quecksilberchlorid auf, unter gleichzeitiger Abscheidung von Schwefel und Bildung von Schwefelsäure.

Durch kochende concentrirte Schwefelsäure wird der Zinnober unter Abscheidung von Schwefel und Bildung von Schwefligsäureanhydrid in schwefelsaures Quecksilberoxyd übergeführt.

Verdünnte Auflösungen von ätzenden Alkalien sind ohne Einwirkung auf den Zinnober, dagegen wird derselbe von Schwefelkalium- oder Schwefelnatriumlösung bei Gegenwart von ätzendem Alkali gelöst. Aus diesen Lösungen scheiden sich krystallisirbare Doppelverbindungen: $HgS + K^2S + 5H^2O$ und $HgS + Na^2S + 8H^2O$, aus, welche jedoch schon durch Wasser, unter Abscheidung von schwarzem Schwefelquecksilber, zersetzt werden.

Schwefelammonium wirkt nicht lösend auf rothes Quecksilbersulfid ein, ebensowenig wird dasselbe von Ammoniakflüssigkeit angegriffen. Ammoniakalische Lösung von salpetersaurem Silber färbt den Zinnober fast augenblicklich schwarz, indem Schwefelsilber und stickstoffhaltiges Quecksilberoxydsalz gebildet werden. Letztere Reaction dient zur Erkennung von Zinnober auf damit gefärbten Gegenständen.

Fein vertheilte Metalle, wie Eisen, Zink, Kupfer, entziehen dem Zinnober Schwefel, wenn sie unter Wasser damit gekocht werden. Kupfer und Messing wirken sogar schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzend auf Zinnober ein, wenn letzterer mit wenig Wasser auf das blanke Metall gestrichen wird (Amalgamation des Metalles).

Erhitzt man den Zinnober vorsichtig, so nimmt er eine dunklere, allmälig fast schwarz werdende Färbung an, welche beim raschen Erkalten schwarz bleibt, bei langsamer Abkühlung wieder in Roth übergeht. Auch schon bei gewöhnlicher Temperatur verliert der Zinnober allmälig seine schön rothe Farbe, wenn er längere Zeit dem Lichte, besonders dem Sonnenlichte ausgesetzt wird. Das rothe Schwefelquecksilber geht hierbei zum Theil in schwarzes Schwefelquecksilber über.

Der Uebergang des rothen, krystallinischen Quecksilbersulfids in das schwarze, amorphe Quecksilbersulfid vollzieht sich mit noch grösserer Schnelligkeit, wenn der fein vertheilte künstliche Zinnober im Sonnenlichte unter Wasser, oder unter verdünnter Ammoniakflüssigkeit, oder unter verdünnter Kali- oder Natronlauge aufbewahrt wird.

Bei Luftabschluss erhitzt, sublimirt der Zinnober und bildet nach dem Abkühlen schön cochenillerothe, krystallinische Krusten, wogegen

er bei Luftzutritt erhitzt, mit blauer Flamme verbrennt und Schwefligsäureanhydrid und Quecksilber entweichen.

Der Zinnober findet als Arzneimittel wegen seiner geringen Löslichkeit kaum noch eine Anwendung. In ausgedehnterem Maasse dient der künstliche Zinnober als Farbe, der natürliche Zinnober als Material zur Darstellung des Quecksilbers.

Prüfung. Der Zinnober bilde ein lebhaft rothes, feines Pulver, welches beim Erhitzen sich ohne Rückstand verflüchtige: nichtflüchtige Beimengungen.

Mit reiner Salpetersäure (von 30 Proc. HNO^3) im Wasserbade digerirt, liefere der Zinnober, nach dem Verdünnen des Gemisches mit Wasser, ein farbloses Filtrat, welches weder durch starkes Schwefelwasserstoffwasser, noch durch Schwefelammonium, nachdem es zuvor durch Ammoniakflüssigkeit alkalisch gemacht worden war, eine Veränderung erleide: Blei und andere fremde Metalle. Die Anwesenheit von Mennige würde sich hierbei schon durch eine Veränderung der Farbe des Zinnobers anzeigen, indem aus derselben, wie Seite 533 erörtert, durch Salpetersäure braunes Bleisuperoxyd abgeschieden wird.

Verdunstet man eine Probe des durch Digestion mit Salpetersäure erhaltenen Auszuges, so verbleibe kein Rückstand: lösliche Bestandtheile überhaupt.

Digerirt man den zu prüfenden Zinnober im fein gepulverten Zustande mit Natronlauge, welche mit einem gleichen Volumen Wassers verdünnt ist, so erleide derselbe hierdurch keine Veränderung. Versetzt man alsdann eine Probe des klaren, alkalischen Auszuges mit Salzsäure im Ueberschusse, so mache sich weder ein Geruch nach Schwefelwasserstoff, welcher auf eine Beimengung von Schwefel hinweisen würde, noch eine Abscheidung von gelbem Schwefelarsen oder von rothem Schwefelantimon bemerkbar.

Der Nachweis einer Beimengung von Schwefel in dem zu prüfenden Zinnober kann auch in der Weise geführt werden, dass man zu dem alkalischen Auszuge etwas essigsaure Bleilösung zufügt. Beigemengter Schwefel wird alsdann, in Folge der Bildung von Schwefelnatrium, eine schwarze Fällung bewirken, wogegen anderenfalls ein rein weisser Niederschlag entsteht.

b) Schwarzes Quecksilbersulfid: HgS.

(Hg: 86,21, S: 13,79.)

Syn.: *Hydrargyrum sulfuratum nigrum*, *aethiops hydrargyri*, *aethiops mineralis s. mercurialis*, schwarzes Schwefelquecksilber, Quecksilbermohr, schwarzes Mercurisulfid.

Geschichtliches. Das schwarze Schwefelquecksilber wurde, gemischt mit Schwefel, im Anfange des 17. Jahrhunderts von Turquet de Mayerne durch Zusammenreiben von geschmolzenem Schwefel mit erwärmtem Quecksilber bereitet. Die gegenwärtig noch übliche Darstellungsweise des schwarzen Quecksilbersulfids durch trocknes Zusammenreiben gleicher Theile Quecksilbers und Schwefels ist zuerst von Harris zur Anwendung gebracht worden. Je nachdem das Quecksilbersulfid

auf die eine oder auf die andere Weise bereitet worden war, fand dasselbe als *Aethiops mineralis s. mercurialis Turqueti* oder *Harrisii* arzneiliche Verwendung.

Das auf nassem Wege dargestellte Quecksilbersulfid gelangte durch Jacobi (1757) als *Pulvis hypnoticus s. narcoticus* zur arzneilichen Anwendung.

Vorkommen. Das schwarze Quecksilbersulfid findet sich als Mineral in Californien vor.

Darstellung. Das schwarze Quecksilbersulfid kann bereitet werden: a) durch Schütteln oder Reiben von Quecksilber mit überschüssigem, gepulvertem Schwefel, bis durch Salpetersäure dem Präparate kein Quecksilber mehr entzogen wird, und Ausziehen hierauf des nicht gebundenen Schwefels durch Schwefelkohlenstoff: *Aethiops mineralis per triturationem paratus*; b) durch Zusammenschmelzen von Quecksilber und Schwefel im atomistischen Mengenverhältnisse: *Aethiops mineralis per fusionem paratus*; c) durch Fällung der wässerigen Lösung eines Quecksilberoxydsalzes mit überschüssigem Schwefelwasserstoffwasser oder mit Schwefelammonium: *Aethiops mineralis per praecipitationem paratus s. aethiops narcotivus Krielii s. pulvis hypnopticus.* Ueber die Ueberführung des rothen Quecksilbersulfids in das schwarze Quecksilbersulfid s. S. 799.

Eigenschaften. Das schwarze Quecksilbersulfid bildet ein amorphes, geruch- und geschmackloses, schwarzes Pulver vom specifischen Gewichte 7,5 bis 7,7. Das schwarze Schwefelquecksilber zeigt gegen Agentien dasselbe Verhalten wie das rothe Schwefelquecksilber, nur wird es vermöge des amorphen Zustandes etwas leichter zersetzt als jenes.

Wie bereits oben erwähnt geht das schwarze Schwefelquecksilber bei der Sublimation und bei der Einwirkung von wässerigen Schwefelalkalimetallen, namentlich in Gegenwart von Aetzalkalien, in rothes Schwefelquecksilber über.

Mit Quecksilberchlorid vereinigt sich das schwarze Quecksilbersulfid zu einer weissen Doppelverbindung, dem Quecksilbersulfochlorid: $2\,HgS + HgCl^2$, wenn es mit einer Lösung des ersteren digerirt wird. Dieselbe Verbindung entsteht, wenn Quecksilberchloridlösung mit einer zur vollständigen Fällung ungenügenden Menge Schwefelwasserstoffwassers zusammenkommt (vergl. S. 743).

Auch mit anderen Quecksilbersalzen vereinigt sich das Quecksilbersulfid zu Doppelsalzen, z. B.: $2\,HgS + HgBr^2$, Quecksilbersulfobromid; $2\,HgS + HgJ^2$, Quecksilbersulfojodid; $2\,HgS + Hg(NO^3)^2$, Mercurisulfonitrat (s. S. 744) etc.

Hydrargyrum sulfuratum nigrum officinale (Pharm. germ.).
Aethiops mineralis officinalis, officinelles schwarzes Schwefelquecksilber, officineller Quecksilbermohr.

Als *Hydrargyrum sulfuratum nigrum* ist nach der Pharm. germ. ein Gemisch aus schwarzem Quecksilbersulfid, fein vertheiltem metallischem Quecksilber und Schwefel im arzneilichen Gebrauche.

Darstellung. Gleiche Gewichtstheile gereinigten Quecksilbers und gereinigten Schwefels werden in einem Porcellanmörser bei mässiger Wärme, unter zeitweiligem Befeuchten der Masse mit Wasser, so lange verrieben, bis Alles in ein gleichmässig schwarzes Pulver übergegangen ist, in dem mit der Lupe keine Quecksilberkügelchen mehr wahrgenommen werden können.

Die Darstellung des schwarzen Schwefelquecksilbers in vorstehend beschriebener Weise ist eine ziemlich langwierige Operation. Dieselbe wird wesentlich abgekürzt, wenn Quecksilber und Schwefel in eine starkwandige Flasche gethan werden und diese wohlverschlossen an dem Gatter einer Sägemühle oder an dem Balancier einer Dampfmaschine befestigt wird.

Wird das Reiben oder Schütteln von Quecksilber und Schwefel nur so lange fortgesetzt, bis nur mit bewaffnetem Auge keine Quecksilberkügelchen mehr wahrzunehmen sind, so enthält das Präparat immer noch beträchtliche Mengen metallischen Quecksilbers in feiner Vertheilung, welches dem Präparate durch Schütteln mit Salpetersäure entzogen werden kann. Bei längerer Aufbewahrung des officinellen quecksilberhaltigen Schwefelquecksilbers verschwindet allmälig die Menge des metallischen Quecksilbers vollständig, indem dasselbe mit der Zeit vermöge seiner feinen Vertheilung sich mit dem im Ueberschusse vorhandenen Schwefel zu Schwefelquecksilber verbindet. Da 100 Gew.-Thle. Quecksilber jedoch nur 16 Gew.-Thle. Schwefel zu binden vermögen, so wird das Präparat auch in letzterem Falle noch viel unverbundenen Schwefel (auf 116 Gew.-Thle. HgS 84 Gew.-Thle. S) enthalten.

Eigenschaften. Das officinelle *Hydrargyrum sulfuratum nigrum* bildet ein feines, schwarzes, geruch- und geschmackloses Pulver, welches an Wasser und Alkohol nichts abgeben darf. Erhitzt, verflüchtige es sich, ohne einen Rückstand, oder doch nur eine äusserst geringe Menge eines solchen zu hinterlassen.

Als *Hydrargyrum stibiato sulfuratum* oder als *Aethiops antimonialis* hat ein Gemisch gleicher Theile officinellen schwarzen Schwefelquecksilbers und geschlämmten, grauen Schwefelantimons (*Stibium sulfuratum nigrum laevigatum*) arzneiliche Anwendung gefunden.

Edle Metalle.

Als edle Metalle werden eine Anzahl von Elementen bezeichnet, welche sich einestheils durch ihr seltenes Vorkommen in der Natur, anderentheils durch ein hohes specifisches Gewicht und besonders durch eine geringe Verwandtschaft zum Sauerstoff auszeichnen. Die edlen Metalle erleiden in Folge letzterer Eigenschaft bei gewöhnlicher Temperatur durch den Sauerstoff der Luft keine Oxydation. Werden dieselben bei Luftzutritt erhitzt, so findet auch hierbei entweder keine, oder doch nur sehr schwierig eine Oxydation statt. Die Oxyde der edlen Metalle zerfallen in der Hitze meist ohne Mitwirkung eines Reductionsmittels leicht wieder in Metall und Sauerstoff.

Auch die Salze der edlen Metalle besitzen im Vergleiche mit denen der unedlen Metalle, namentlich gegen reducirende Agentien, welche aus denselben die betreffenden Metalle leicht als solche abscheiden, nur eine geringe Beständigkeit.

Das Wasser wird von den edlen Metallen weder bei gewöhnlicher, noch bei höherer Temperatur, noch endlich bei Gegenwart von Säuren zersetzt.

Die Elemente, die man gewöhnlich zu den edlen Metallen zu zählen pflegt, sind: das Quecksilber: Hg, welches wegen der Aehnlichkeit, die die Verbindungen desselben in vielfacher Beziehung mit denen des Kupfers zeigen, bereits im Vorstehenden zusammen mit letzterem Elemente abgehandelt wurde; das Silber: Ag; das Gold: Au; das Platin: Pt; das Iridium: Ir; das Osmium: Os; das Palladium: Pd; das Rhodium: Rh; das Ruthenium: Ru.

Von den Elementen der Gruppe der edlen Metalle zeigen nur das Platin und die sogenannten Platinmetalle: Iridium, Osmium, Palladium, Rhodium und Ruthenium, eine gewisse Aehnlichkeit in ihrem chemischen Verhalten, während die übrigen Glieder derselben: das Quecksilber, das Silber und das Gold, ausser den im Vorstehenden erörterten gemeinsamen Eigenschaften, in ihrem Verhalten nur wenig Uebereinstimmendes besitzen.

Silber, Ag.

Atomgewicht 108, einwerthig.

Geschichtliches. Das Silber — *Argentum* — gehört zu den am frühesten bekannten Metallen. Die Alchemisten bezeichneten dasselbe als Luna oder als Diana.

Vorkommen. Das Silber kommt in der Natur in ziemlicher Verbreitung, stellenweise sogar in beträchtlicher Menge vor. Dasselbe

findet sich zum Theil gediegen, zum Theil in Verbindung mit Schwefel und mit anderen Metallen. Gediegenes Silber findet sich besonders bei Freiberg, Schneeberg, Annaberg, Johanngeorgenstadt, Andreasberg, Kongsberg (Norwegen), in Mexico, Chili, Peru, Californien, im Woshoedistricte und am Superiorsee in Nordamerika etc.

Von den Silbererzen sind die wichtigsten der Silberglanz oder das Silberglaserz: Ag^2S; das dunkle Rothgültigerz oder der Pyrargyrit: $3\,Ag^2S + Sb^2S^3$; das lichte Rothgültigerz oder der Proustit: $3\,Ag^2S + As^2S^3$; der Miargyrit: $Ag^2S + Sb^2S^3$; das Sprödglaserz oder der Stephanit: $5\,Ag^2S + Sb^2S^3$; der Polybasit: $9\,Ag^2S + Sb^2S^3$; das Silberhornerz: $AgCl$.

Seltener sind das Silberbromid: $AgBr$; das Silberjodid: AgJ; der Kupfersilberglanz: $Cu^2S + Ag^2S$ etc.

In kleinerer Menge findet sich das Silber ferner im Bleiglanz, im Kupferkies, im Buntkupfererz, in den Fahlerzen etc.

Auch im Meerwasser, im Seesalz, im Steinsalz, in einigen Fucusarten, sowie in der Asche mancher Landpflanzen sind sehr kleine Mengen Silbers gefunden worden.

Darstellung. Die Gewinnung des metallischen Silbers aus den Silbererzen ist je nach der Natur der letzteren eine sehr verschiedene. Dieselbe geschieht: a) durch Darstellung von silberhaltigem Blei und darauf folgende Trennung des Silbers vom Blei durch Oxydation — Treibarbeit —; b) durch Vereinigen des Silbers mit Quecksilber — Amalgamation —, und Destillation des so erzielten Silberamalgams; c) durch Ueberführung des Silbers in ein in Wasser lösliches Salz und Ausfällen des Metalles aus dieser Lösung mittelst Kupfer — hydrometallurgischer Process.

Von vorstehenden Gewinnungsweisen ist die, welche als Treibarbeit bezeichnet wird, die älteste. Das silberhaltige Blei, welches hierbei zur Verarbeitung gelangt, wird entweder direct bei der Darstellung von Blei aus Bleiglanz gewonnen (s. S. 524 u. 525), oder indirect, indem man silberarme Erze mit Bleiglanz zusammenröstet und alsdann die Masse in Schachtöfen niederschmilzt, um so das Silber in das Blei, welches sich an der tiefsten Stelle des Ofens metallisch ansammelt, überzuführen.

Enthält das metallische Blei mehr als 0,1 Proc. Silber, so kommt es unmittelbar zur Verarbeitung auf den sogenannten Treibherden, enthält das Blei dagegen weniger an Silber als 0,1 Proc., so sucht man dasselbe vor der Verarbeitung auf Silber durch das sogenannte Pattinsoniren noch damit anzureichern. Zu diesem Behufe schmilzt man das silberhaltige Blei in trogförmigen, eisernen Gefässen und lässt es alsdann langsam erkalten. Hierbei scheidet sich zunächst nahezu silberfreies Blei in Krystallen aus, während das Silber in dem am längsten flüssig bleibenden Theile sich concentrirt. Schöpft man die zunächst ausgeschiedenen, nahezu silberfreien Krystalle aus und wiederholt die Operation des Auskrystallisirenlassens mit dem am längsten flüssig bleibenden Theile mehrmals, so gelingt es schliesslich, das ursprünglich angewendete Blei in einen nahezu silberfreien und in einen silberreichen Theil zu zerlegen, wovon letzteres dann zur Verarbeitung auf dem Treibherde gelangt.

An Stelle des Pattinson'schen Verfahrens bedient man sich jetzt häufig des metallischen Zinks, um silberarmem Blei das Silber zu entziehen. Zu

diesem Zwecke fügt man dem geschmolzenen silberhaltigen Bleie $^1/_{20}$ seines Gewichtes geschmolzenes Zink zu, und rührt die beiden Metalle tüchtig durch einander. Da die Verwandtschaft des Silbers zum Zink eine grössere ist, als die zum Blei, so nimmt das Zink das in dem Blei vorhandene Silber leicht in sich auf, und sammelt sich damit in der Ruhe auf der Oberfläche des Bleies an, da Blei und Zink mit einander keine Legirung bilden. Sobald das silberhaltige Zink erstarrt ist, wird es von der Oberfläche des entsilberten Bleies abgenommen, und entweder der Destillation unterworfen, wobei sich das Zink verflüchtigt, das Silber dagegen zurückbleibt, oder es wird im glühenden Zustande mit überhitztem Wasserdampfe behandelt, wodurch das Zink in leicht durch Schlämmen zu entfernendes Zinkoxyd verwandelt, das Silber aber nicht verändert wird.

Um das Silber von dem Blei durch Treibarbeit zu trennen, schmilzt man das silberhaltige Blei in einem mit Gebläse versehenen, runden Flammenofen, dessen flacher Herd aus porösem Materiale gefertigt ist — Treibherde. Wird auf derartigen Treibherden das silberhaltige Blei im Gebläsefeuer geschmolzen, so oxydirt sich nur das Blei zu Bleioxyd, welches als Bleiglätte durch eine seitliche, rinnenförmige Verbindung — Glättgasse — zum grösstem Theile abfliesst (s. S. 531), zum kleineren Theile in den porösen Herd eindringt. Ist die Operation nahezu beendet, so ist das zurückbleibende Silber nur noch mit einer dünnen Haut von Bleioxyd bedeckt, die schliesslich zerreisst und alsdann das geschmolzene, stark glänzende Silber zum Vorschein kommen lässt — Silberblick.

Das Amalgamationsverfahren ist gegenwärtig zur Gewinnung des Silbers nur noch im Washoe-Districte (Nordamerika), Mexico, Chili und Peru im Gebrauche. Das Verfahren, welches früher in Freiberg zur Anwendung gelangte, bestand in Folgendem: Die silberhaltigen Erze wurden zunächst mit Kochsalz in Flammenöfen geröstet, dann gepulvert und mit Eisenabfällen und Wasser in Fässer gebracht, welche um ihre Axe rotirten, um hierdurch das während des Röstens gebildete Chlorsilber in metallisches Silber überzuführen:

$$2\,AgCl + Fe = FeCl^2 + 2\,Ag.$$

Das auf diese Weise gebildete metallische Silber wurde der Masse durch Quecksilber, welches durch Schütteln damit in innige Berührung gebracht wurde, in Gestalt eines flüssigen Silberamalgams entzogen, um schliesslich aus letzterem durch Destillation, wobei es zurückbleibt, abgeschieden zu werden.

Nach dem amerikanischen Amalgamationsverfahren gelangen die silberhaltigen Erze, welche das Silber zum Theil im metallischen Zustande, zum Theil als Chlor- und Schwefelsilber enthalten, in folgender Weise zur Verarbeitung: Die fein gemahlenen Silbererze werden mit Wasser, Kochsalz, geröstetem Kupferkies (sogenanntem Magistral) und Quecksilber in innige Berührung gebracht, indem man während eines Zeitraumes von 1 bis 2 Monaten zeitweilig Maulthiere darin herumtreibt. Das allmälig gebildete Silberamalgam wird durch Schlämmen von dem beigemengten Gesteine befreit und schliesslich daraus das Silber durch Destillation, wobei es zurückbleibt, abgeschieden.

Bei diesem Verfahren bildet sich zunächst in Folge der Einwirkung von Chlornatrium auf schwefelsaures Kupferoxyd: $CuSO^4$, und schwefelsaures Eisenoxyd: $Fe^2(SO^4)^3$, welche der Masse in Gestalt des gerösteten Kupferkieses — Magistrales — zugeführt werden, Kupferchlorid: $CuCl^2$, und Eisenchlorid: Fe^2Cl^6;

$$CuSO^4 + 2\,NaCl = CuCl^2 + Na^2SO^4,$$
$$Fe^2(SO^4)^3 + 6\,NaCl = Fe^2Cl^6 + 3\,Na^2SO^4.$$

Das auf diese Weise erzeugte Kupferchlorid und Eisenchlorid führen das vorhandene Schwefelsilber: Ag^2S, in Chlorsilber: $AgCl$, über:

$$Ag^2S + 2CuCl^2 = Cu^2Cl^2 + 2AgCl + S,$$
$$Ag^2S + Cu^2Cl^2 = Cu^2S + 2AgCl,$$
$$Ag^2S + Fe^2Cl^6 = 2FeCl^2 + 2AgCl + S.$$

Das derartig gebildete Chlorsilber bleibt grösstentheils in dem überschüssig vorhandenen Chlornatrium gelöst, und wird in Folge dessen von einem Theile des vorhandenen Quecksilbers, unter gleichzeitiger Bildung von Quecksilberchlorür: Hg^2Cl^2, in metallisches Silber verwandelt, welches schliesslich in dem noch unveränderten Quecksilber als Silberamalgam sich auflöst.

$$2AgCl + 2Hg = Hg^2Cl^2 + Ag.$$

Ausser dem Verfahren der Treibarbeit sind es besonders die Extractions- oder hydrometallurgischen Methoden, welche in Europa zur Gewinnung des Silbers Anwendung finden. Zu den zahlreichen derartigen Gewinnungsweisen gehört auch das Verfahren von Ziervogel, welches bereits S. 708 erörtert wurde. Von den übrigen derartigen Methoden mögen nur einige der bekannteren hier Erwähnung finden. Die älteste hydrometallurgische Methode der Silbergewinnung ist die von Augustin.

Nach diesem Verfahren wird das in den silberhaltigen Erzen vorhandene Schwefelsilber, ähnlich wie bei der Methode von Ziervogel, zunächst durch Rösten in schwefelsaures Silber übergeführt und dieses alsdann durch nochmalige Röstung mit Kochsalz in Chlorsilber verwandelt. Das auf diese Weise gebildete Chlorsilber wird hierauf durch heisse Kochsalzlösung oder durch eine Lösung von unterschwefligsaurem Natrium extrahirt, und aus dieser Lösung dann das Silber durch metallisches Kupfer abgeschieden.

Das in Oker am Harze angewendete Silbergewinnungsverfahren besteht darin, dass man das silberhaltige Schwarzkupfer im granulirten Zustande bei 50^0 C. in Schwefelsäure von 40 Proc. H^2SO^4 auflöst, und den sich dabei absetzenden grauen Silberschlamm dann mit Blei der Treibarbeit unterwirft. Das Kupfer wird hierbei ohne Entwickelung von Schwefligsäureanhydrid zu schwefelsaurem Kupferoxyd, welches als Nebenproduct gewonnen wird, gelöst, während Silber, Gold etc. ungelöst bleiben und in Folge dessen sich als Schlamm absetzen.

Auch die kupferhaltigen Kiesrückstände der Schwefelsäurefabriken werden in der Neuzeit sowohl auf Kupfer, als auch auf Silber verarbeitet. Zu diesem Behufe führt man das Silber als Chlorsilber-Chlornatrium in Lösung, scheidet hieraus dasselbe durch Jodzink in Gestalt von Jodsilber ab und zerlegt das letztere durch metallisches Zink. Das Kupfer bleibt hierbei mit den übrigen fremden Metallen in Lösung und kann aus der entsilberten Flüssigkeit durch metallisches Eisen gefällt werden.

Das auf die eine oder auf die andere hüttenmännische Art gewonnene metallische Silber ist niemals rein, sondern enthält stets mehrere Procente fremder Metalle. Die weitere Reinigung des metallischen Silbers geschieht durch das sogenannte Feinbrennen. Letzteres besteht darin, dass man das zu reinigende Silber nach Zusatz von etwas Blei der oxydirenden Einwirkung des Gebläsefeuers aussetzt. Hierdurch werden die beigemengten unedlen Metalle oxydirt, die gebildeten Oxyde von dem gleichzeitig erzeugten Bleioxyde gelöst, und letzteres von der porösen Masse des Heerdes oder des Ofens aufgesogen, so dass schliesslich nahezu reines Silber — Brandsilber, raffinirtes Silber — zurückbleibt.

Das Brandsilber enthält meist 99,9 Proc. reines Silber und nur 0,1 Proc. andere Metalle.

Nahezu chemisch reines Silber wird auch in den Gold- und Silberscheideanstalten, bei der Scheidung des Goldes vom Silber durch den Affinirungsprocess gewonnen.

Um reines Silber im Kleinen, besonders aus kupferhaltigem Silber (Münzen etc.), darzustellen, verfährt man in folgender Weise:

a. 1 Thl. des zu verarbeitenden, mechanisch gereinigten, kupferhaltigen Silbers werde unter Anwendung von Wärme in 3 Thln. reiner Salpetersäure (von 30 Proc. HNO^3) gelöst. Die auf diese Weise erzielte Lösung von salpetersaurem Silber, salpetersaurem Kupfer etc. (Platin und Gold bleiben als Metalle, Antimon und Zinn als Oxyde ungelöst) werde nach genügender Verdünnung mit destillirtem Wasser filtrirt, und alsdann zur Verjagung der überschüssigen freien Salpetersäure zur Trockne verdampft. Hierauf löse man den Rückstand in etwa der 10- bis 15 fachen Menge destillirten Wassers, und stelle in die klare Lösung einen blanken Streifen metallischen Kupfers, durch welches alles Silber in Gestalt eines grauen Pulvers allmälig ausgeschieden wird, während die fremden Metalle, wie Kupfer, Blei, Wismuth etc. in Lösung bleiben. Findet keine Vermehrung des Metallniederschlages mehr statt, so nehme man den Kupferstreifen heraus, spüle ihn mit Wasser ab und wasche das Silber wiederholentlich durch Decantiren aus. Zur weiteren Reinigung digerire man hierauf das fein vertheilte Silber einige Zeit mit verdünnter Salzsäure, wasche es alsdann abermals durch Decantiren aus und wiederhole die Digestion mit starker Ammoniakflüssigkeit, um auf diese Weise jede Spur von beigemengtem Kupfer zu entfernen. Schliesslich werde das derartig gereinigte Silber abermals mit Wasser gewaschen und endlich getrocknet.

Bequemer als vorstehendes Verfahren (a) ist in vielen Fällen die Ueberführung des unreinen Silbers in Chlorsilber (b), und Reduction des lezteren zu Metall.

b. Die nach a. erhaltene, filtrirte, heisse Lösung von salpetersaurem Silber, salpetersaurem Kupfer etc. werde, ohne sie zuvor durch Eindampfen von überschüssiger Salpetersäure zu befreien, unter Umrühren so lange mit Salzsäure versetzt, als hierdurch noch eine weitere Abscheidung von Chlorsilber bewirkt wird. Wendet man bei der Fällung des Silbers einen Ueberschuss von Salzsäure an, und führt man dieselbe in der Wärme aus, so bleiben Blei, Wismuth etc. als Chlorverbindungen in Lösung. Nach dem Absetzen des käsigen Niederschlages giesse man die überstehende kupferhaltige Flüssigkeit möglichst vollständig ab, und wasche das Chlorsilber einige Male durch Decantiren aus. Hierauf füge man zu dem durch Abgiessen möglichst von Waschwasser befreiten Chlorsilber etwas Königswasser, und digerire es damit einige Zeit, um hierdurch noch etwa vorhandene fremde Beimengungen zu entfernen. Das auf diese Weise gereinigte Chlorsilber werde alsdann mit verdünnter Salzsäure noch 2- bis 3 mal ausgekocht und hierauf mit salzsäurehaltigem Wasser, schliesslich mit reinem Wasser bis zur vollständig neutralen Reaction ausgewaschen.

Die Ueberführung des auf diese Weise gewonnenen Chlorsilbers in metallisches Silber kann sowohl auf nassem, als auch auf trockenem Wege bewirkt werden.

A. Reduction auf nassem Wege.

1. Eine der bequemsten Methoden der Reduction des Chlorsilbers ist folgende: Das feuchte, salpetersäurefreie, in obiger Weise gereinigte Chlorsilber werde in einer Porcellanschale mit salzsäurehaltigem Wasser zu einem dünnen Breie angerührt, und alsdann eine oder mehrere Stangen reinen Zinks in das-

selbe gelegt. Die Reduction des Chlorsilbers beginnt sofort in der Nähe des Zinks, und schreitet allmälig durch die ganze Masse des Chlorsilbers fort. Die Reduction ist beendet, sobald das Silber eine gleichmässig grau-schwarze Farbe angenommen hat. Hierauf nehme man die Zinkstangen heraus, spüle dieselben mit Wasser ab und wasche das Silberpulver zunächst durch Decantiren einige Male mit Wasser aus, um es dann wiederholt mit verdünnter Salzsäure einige Zeit zu erwärmen, damit jede Spur von etwa beigemengtem Zink entfernt werde. Durch sorgfältiges Auswaschen werde alsdann das reducirte Silber von Salzsäure und Chlorzink vollständig befreit und schliesslich getrocknet.

2. 1 Thl. frisch gefälltes, gereinigtes (s. unter b.), gut ausgewaschenes Chlorsilber werde in einer Porcellanschale mit der fünffachen Menge einer Auflösung von krystallisirtem kohlensaurem Natrium (1 : 3) übergossen und alsdann das Gemisch mit 1 Thl. Traubenzucker einige Zeit gekocht. Das hierdurch reducirte Silber scheidet sich in Gestalt eines grau-schwarzen, feinen Pulvers ab, welches durch Auswaschen mit kochendem Wasser weiter zu reinigen ist.

3. Frisch gefälltes, gereinigtes (s. unter b.) und gut ausgewaschenes Chlorsilber werde in einer Lösung von unterschwefligsaurem Natrium aufgelöst, und aus dieser Lösung das Silber durch reines metallisches Zink oder durch metallisches Kupfer abgeschieden. Das durch Zink gefällte Silber werde hierauf, wie unter 1. angegeben, mit salzsäurehaltigem Wasser digerirt, und dann mit reinem Wasser ausgewaschen. Das mittelst Kupfer abgeschiedene Silber werde, wie unter a. erörtert wurde, gereinigt.

Nach den im Vorstehenden unter a., 1., 2. und 3. beschriebenen Methoden resultirt das metallische Silber als ein grau-schwarzes Pulver, welches wegen seiner feinen Vertheilung sich sehr gut zur Darstellung von Silberpräparaten eignet. Wollte man das grau-schwarze Metallpulver in eine zusammenhängende Masse überführen, so trockne man dasselbe und schmelze es in einem unglasirten Porcellantiegel oder in einem Chamottetiegel mit etwa 5 Proc. entwässertem Borax und 0,5 Proc. trocknem salpetersaurem Natrium.

B. Reduction auf trocknem Wege.

5 Thle. gereinigten, trocknen Chlorsilbers werden innig mit 2 Thln. wasserfreien kohlensauren Natriums, 2 Thln. kohlensauren Kaliums und 1 Thl. salpetersauren Kaliums gemischt und das Gemenge in kleinen Portionen in einen glühenden Chamottetiegel oder in einen glühenden Tiegel von unglasirtem Porcellan eingetragen. Ist das Gemisch allmälig vollständig eingetragen, so rührt man die ruhig schmelzende Masse mit dem Rohre einer Thonpfeife wiederholt um, lässt alsdann das metallische Silber sich am Boden des Tiegels ansammeln, und giesst schliesslich die etwas erkaltete Masse in Wasser.

Handelt es sich um eine Aufarbeitung der Silberreste und Silberrückstände, welche sich allmälig in Gestalt von Chlorsilber etc. in den Laboratorien anzusammeln pflegen, so empfiehlt es sich, dieselben ebenfalls zunächst durch Kochen mit Königswasser in reines Chlorsilber überzuführen, und dieses alsdann nach einer der im Vorstehenden erörterten Methoden zu reduciren.

Silberhaltige Papiere, silberhaltige Gewebe etc. äschert man vor der Verarbeitung auf Silber zunächst ein, indem man dieselben mit verdünnter Salpeterlösung tränkt, die Masse alsdann austrocknet, und sie hierauf portionsweise in einen glühenden Tiegel einträgt. Aus der schliesslich zurückbleibenden Masse kann das Silber durch Salpetersäure ausgezogen und alsdann zur weiteren Verarbeitung zunächst in Chlorsilber übergeführt werden.

Eigenschaften. Das Silber ist im compacten Zustande ein schön weisses, glänzendes, schweissbares Metall von grosser Politurfähigkeit und hellem Klange. Das aus Silbersalzlösungen in feiner Vertheilung abgeschiedene metallische Silber dagegen bildet ein grauschwarzes, bisweilen krystallinisches Pulver, welches nur unter dem Polirstahle oder beim Schmelzen Metallglanz annimmt. Beim Glühen organischer Silberverbindungen verbleibt das Silber zum Theil als weisses Pulver, zum Theil als glänzender Spiegel zurück. Das natürlich vorkommende Silber bildet zuweilen kleine Krystalle des regulären Systems, meist tritt es jedoch in mehr oder minder unregelmässig verzweigten, moosartigen Aggregaten, seltener in compacten Massen auf. Auch das auf hüttenmännischem Wege gewonnene Silber, ebenso das aus Silbersalzlösungen abgeschiedene Metall, zeigt zuweilen Formen des regulären Systems.

Im reinen Zustande ist das metallische Silber sehr weich. Seine Härte ist zwar grösser als die des Goldes, jedoch geringer als die des Kupfers. Vermöge seiner grossen Dehnbarkeit lässt sich das Silber zu sehr dünnen Blättchen auswalzen — Blattsilber — und zu sehr feinem Drahte ausziehen. In sehr dünner Schicht (z. B. sehr dünn ausgeschlagenes Blattsilber oder dünne Silberspiegel) besitzt das Silber eine weiss-violette Farbe, und lässt es in dieser Gestalt das Licht mit violetter oder blaugrüner Farbe durch.

Das specifische Gewicht des Silbers schwankt, je nachdem es gegossen, destillirt oder geprägt worden ist, zwischen 10,424 und 10,575. Bei einer Temperatur, welche etwas über 1000° C. liegt, schmilzt das Silber; bei intensiver Weissgluth lässt es sich in kleinen Quantitäten destilliren. Der Silberdampf besitzt eine hellblaue Farbe.

Im geschmolzenen Zustande absorbirt das Silber Sauerstoff, ohne sich jedoch damit chemisch zu verbinden. Ein Theil des absorbirten Sauerstoffes wird daher im Momente des Erstarrens unter Zischen und Spritzen wieder abgegeben — Spratzen des Silbers —, während ein anderer Theil in dem erkalteten Metalle eingeschlossen bleibt, und erst beim erneuten Erhitzen des letzteren zur Abgabe gelangt. Die Erscheinung des Spratzens tritt nicht ein, wenn man das Silber unter einer Schicht von Kohlepulver schmilzt, oder wenn man es mit Kupfer legirt.

Von Luft, von Sauerstoff und von Wasser wird das Silber weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch in der Hitze verändert. In einer ozonhaltigen Atmosphäre bekleidet es sich jedoch mit einer dünnen Schicht von Silbersuperoxyd (vgl. S. 100). In schwefelwasserstoffhaltiger Luft wird das Silber in Folge der Bildung von Schwefelsilber geschwärzt. Von Salzsäure und von verdünnter Schwefelsäure wird das compacte Silber selbst beim Kochen kaum angegriffen. Etwas mehr als auf compactes Silber wirkt die Salzsäure auf fein vertheiltes Silber ein. Stärker als die Einwirkung der Salzsäure ist die der Jodwasserstoffsäure, welche auch das compacte Silber schon in der Kälte unter Entwickelung von Wasserstoff und Bildung von Jodsilber angreift.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Silber in der Wärme unter Entwickelung von Schwefligsäureanhydrid und Bildung von schwefelsaurem Silber: Ag^2SO^4. Salpetersäure greift das Silber schon in der Kälte an, indem salpetersaures Silber: $AgNO^3$, unter Entwickelung rother Dämpfe, gebildet wird.

In einer Auflösung von wässeriger Chromsäure bedeckt sich das Silber mit einem dunkelrothen Ueberzuge von chromsaurem Silber. Dieses Verhalten des Silbers findet Verwendung, um ächtes Silber von unächtem oder eine ächte Versilberung von einer unächten zu unterscheiden.

Zu diesem Zwecke betupft man den zu prüfenden Metallgegenstand mit einer etwas erwärmten, wässerigen Chromsäurelösung (1 : 10), oder mit einer Lösung von 1 Thl. dichromsaurem Kalium in einem Gemisch von 10 Thln. Wasser und 2 Thln. englischer Schwefelsäure. Auf ächtem Silber zeigt die betupfte Stelle sofort einen rothen Ueberzug von chromsaurem Silber, während bei unächtem Silber keine derartige Veränderung zu bemerken ist.

Aechtes Silber erleidet ferner beim Betupfen mit salpetersaurer Silberlösung (1 : 10) keine Veränderung, wogegen auf unächtem Silber bald ein grauer oder brauner Fleck hervorgerufen wird.

Chlor, Brom, Jod wirken auf metallisches Silber schon bei gewöhnlicher Temperatur ein, unter Bildung der entsprechenden Haloidverbindungen.

Von schmelzendem Kalium- oder Natriumhydroxyd, sowie von schmelzendem Salpeter wird das Silber nicht angegriffen, und können daher Silbertiegel oder Silberkessel zum Schmelzen dieser Verbindungen Verwendung finden.

In seinen Verbindungen tritt das Silber als ein einwerthiges Element auf. Die Salze des Silbers sind zum Theil farblos, zum Theil gefärbt. Die in Wasser löslichen Silbersalze besitzen neutrale Reaction und einen widrig metallischen Geschmack. Dieselben sind giftig. Die in Wasser unlöslichen Silbersalze werden zum grössten Theil von Salpetersäure gelöst. In Säuren unlöslich sind besonders die Haloidverbindungen des Silbers, das Chlor-, Brom- und Jodsilber, welche jedoch leicht durch eine Lösung von unterschwefligsaurem Natrium oder von Cyankalium gelöst werden.

Am Lichte oder in Berührung mit organischen Substanzen erleidet ein Theil der Silbersalze eine Zersetzung, indem sie in Folge der Abscheidung von metallischem Silber eine dunklere Färbung annehmen.

Erkennung. Ueber die Erkennung des metallischen Silbers s. oben. Die Verbindungen des Silbers kennzeichnen sich zunächst durch das Verhalten auf Kohle. Schmilzt man dieselben, gemengt mit wasserfreiem kohlensaurem Natrium, mittelst der Löthrohrflamme auf der Kohle, so resultirt ohne Beschlag ein glänzend-weisses, ductiles Korn

von metallischem Silber, welches sich in erwärmter Chromsäurelösung (s. oben) roth färbt.

Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium scheidet aus den sauren und alkalischen Lösungen der Silbersalze schwarzes Schwefelsilber: Ag^2S, ab, welches in verdünnten Säuren und in Schwefelalkalien unlöslich ist. Kochende Salpetersäure löst es zu salpetersaurem Silber.

Kalium- und Natriumhydroxyd fällen aus Silbersalzlösungen braunes Silberoxyd: Ag^2O, welches beim Erhitzen des Gemisches eine fast schwarze Farbe annimmt. Ammoniakflüssigkeit verursacht in Silbersalzlösungen, welche freie Säuren enthalten, keine Fällung. In neutraler Silberlösung wird durch wenig Ammoniak eine braune Fällung von Silberoxyd bewirkt, welche sich jedoch in einem Ueberschusse des Fällungsmittels wieder löst.

Kohlensaures Kalium und kohlensaures Natrium scheiden aus Silberlösungen gelbes kohlensaures Silber: Ag^2CO^3, ab. In neutraler Silberlösung bewirkt phosphorsaures Natrium einen gelben, oxalsaures Alkali einen weissen, chromsaures Alkali einen purpurrothen, arsensaures Alkali einen rothbraunen, arsenigsaures Alkali einen gelben Niederschlag. In Salpetersäure, sowie in Ammoniakflüssigkeit lösen sich diese Niederschläge wieder auf.

Besonders charakteristisch für die Silbersalze ist das Verhalten, welches dieselben in neutraler oder in saurer Lösung gegen die Haloidwasserstoffsäuren und gegen die löslichen Haloidverbindungen zeigen: Salzsäure und lösliche Chlorverbindungen bewirken selbst in den verdünntesten Silberlösungen noch eine weisse Trübung von ausgeschiedenem Chlorsilber: $AgCl$. Aus concentrirteren Lösungen scheidet sich diese Verbindung als ein weisser, am Lichte sich violett bis schwarz färbender, käsiger Niederschlag ab, unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, löslich in Ammoniak, Cyankalium, unterschwefligsaurem Natrium und einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd. Aus der ammoniakalischen Lösung kann das Chlorsilber durch überschüssige Salpetersäure unverändert wieder abgeschieden werden.

Bromwasserstoff und lösliche Brommetalle scheiden aus Silbersalzlösungen gelblich-weisses, am Lichte sich schwärzendes, käsiges Bromsilber: $AgBr$, ab, welches unlöslich in verdünnten Säuren, schwer löslich in verdünnter, etwas leichter löslich in concentrirter Ammoniakflüssigkeit ist. In einer Lösung von unterschwefligsaurem Natrium und von Cyankalium ist das Bromsilber leicht löslich.

Jodwasserstoffsäure und lösliche Jodmetalle fällen aus den Lösungen der Silbersalze gelbes, am Lichte sich nur langsam veränderndes, käsiges Jodsilber, welches in verdünnten Säuren und in verdünnter Ammoniakflüssigkeit unlöslich ist, sich aber in unterschwefligsaurem Natrium und in Cyankalium leicht auflöst.

Kupfer, Zink, Cadmium, Eisen, Mangan, Blei, Quecksilber, Zinn, Arsen, Antimon und Wismuth scheiden aus Silberlösung das Silber als

Metall ab. In gleicher Weise wirkt eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul, von Kupferoxydulammoniak, von Kupferchlorürammoniak, von schwefliger und phosphoriger Säure etc. Auch durch mehrere organische Verbindungen wird das Silber metallisch aus seinen Lösungen, welche jedoch neutral oder besser noch alkalisch sein müssen, ausgeschieden. Findet die Einwirkung hierbei in genügender Verdünnung statt, so scheidet sich das Silber als ein spiegelnder Wandbelag — Silberspiegel — ab. In letzterer Weise wirken besonders die zur Klasse der Aldehyde gehörigen organischen Verbindungen, z. B. Acetaldehyd, Chloral, salicylige Säure, Zimmtaldehyd, Benzaldehyd etc., ferner Ameisensäure, Weinsäure, Zuckersäure, Traubenzucker, Milchzucker etc.

Um den Nachweis des Silbers bei Gegenwart organischer Substanzen, z. B. in Geweben, in Haaren, in Papieren etc. zu führen, äschert man die betreffenden Gegenstände ein, kocht den Rückstand mit etwas Königswasser, dampft zur Trockne ein und digerirt die schliesslich verbleibende Masse mit einer Lösung von kohlensaurem Ammonium. Etwa vorhandenes Silber wird hierbei in Chlorsilber übergeführt, und dieses von der Lösung des kohlensauren Ammoniums aufgelöst. Fügt man daher zu letzterer Lösung nach der Filtration Salpetersäure im Ueberschuss, so scheidet sich das gelöste Chlorsilber als weisse Trübung oder als weisser käsiger Niederschlag in charakteristischer Weise wieder ab. Das ausgeschiedene Chlorsilber kennzeichnet sich ferner als solches durch die Veränderung, welche es im Lichte erleidet, durch die Unlöslichkeit in verdünnten Säuren, sowie durch die Löslichkeit in Cyankalium und unterschwefligsaurem Natrium.

Silberflecke kennzeichnen sich leicht in folgender Weise:

a. Die Flecke sind schwarz gefärbt und verschwinden nicht beim Betupfen mit Salzsäure.

b. Man betupfe sie mit erwärmter Chromsäurelösung (s. S. 810). Die ursprüngliche schwarze Farbe der Flecke geht, wenn dieselbe von Silber herrührte, allmälig in Folge der Bildung von chromsaurem Silber in Roth über, und ist alsdann der Fleck in Ammoniakflüssigkeit löslich.

c. Nach dem Betupfen mit Jodtinctur lösen sich die Silberflecke, in Folge der Umwandlung des Silbers in Jodsilber, in unterschwefligsaurer Natriumlösung auf.

Quantitative Bestimmung des Silbers.

Die quantitative Bestimmung des Silbers in den Verbindungen oder Legirungen desselben kann auf gewichtsanalytischem und auf maassanalytischem Wege zur Ausführung gelangen.

a. Gewichtsanalytisch. Das Silber pflegt gewöhnlich in Gestalt von Chlorsilber zur Wägung gebracht zu werden. Zu diesem Behufe versetzt man die erwärmte, verdünnte Silberlösung mit Salpetersäure bis zur stark sauren Reaction, und fügt alsdann so lange Salzsäure zu, als hierdurch noch eine Fällung hervorgerufen wird. Nach dem vollständigen Absetzen wird die klare Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen Chlorsilber abfiltrirt, und letzteres, wie S. 114 erörtert ist, zur Wägung gebracht. Die Berechnung der auf diese Weise dem Gewichte nach ermittelten Menge Chlorsilbers auf Silber geschieht nach dem Ansatze:

$$\underset{(143,5)}{AgCl} : \underset{(108)}{Ag} = \text{gefundene Menge } AgCl : x.$$

Die in Wasser unlöslichen Silberverbindungen, ebenso die Legirungen des Silbers, sind vor der Ueberführung in Chlorsilber in Salpetersäure zu lösen. Das in Salpetersäure unlösliche Brom- und Jodsilber kann entweder als solches gewogen werden (s. S. 192 und 200), oder man kann dieselben durch Erhitzen in einem trocknen Chlorstrome in Chlorsilber überführen (s. S. 193).

In dem Silberoxyde, in dem kohlensauren Silber, sowie in den meisten organischen Silbersalzen pflegt die Bestimmung des Silbergehaltes durch vorsichtiges Glühen, wobei schliesslich metallisches Silber zurückbleibt, welches man direct wägen kann, zur Ausführung zu gelangen.

b. Maassanalytisch. Um das Silber auf maassanalytischem Wege zu bestimmen, bediente man sich früher einer Kochsalzlösung von bekanntem Gehalte, welche man der zu bestimmenden Silberlösung unter stetem Umschütteln so lange zufliessen liess, als hierdurch noch eine Abscheidung von Chlorsilber bewirkt wurde. Aus der hierzu verbrauchten Kochsalzmenge berechnete man alsdann die Menge des vorhandenen Silbers.

Bequemer als jene, von Gay-Lussac angegebene Methode, bei der die Endreaction nur schwierig zu erkennen ist, ist das Silberbestimmungsverfahren von Volhard mittelst einer dem Wirkungswerthe nach bekannten Lösung von Schwefelcyanammonium (Rhodanammonium). Die Anwendung einer derartigen Schwefelcyanammoniumlösung zur Titration von Silber beruht auf dem Umstande, dass dieselbe in einer mit einem Eisenoxydsalze versetzten Silberlösung erst dann die für die Eisenoxydsalze charakteristische Rothfärbung hervorruft, wenn alles Silber in Gestalt von Schwefelcyansilber: $AgCNS$, abgeschieden ist.

An Lösungen sind zu dieser Bestimmungsmethode erforderlich:

1. Eine Lösung von 8 g Schwefelcyanammonium (ungefähr gewogen) in 1 l Wasser (Rhodanlösung).

2. Eine verdünnte Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd. (1 Thl. *Liquor ferri sulfurici oxydati*, 20 Thle. Wasser.)

3. Eine Normal-Silberlösung, welche im Liter 17 g reines, geschmolzenes, salpetersaures Silber (genau gewogen) oder 10,8 g metallisches Silber enthält.

Um den Wirkungswerth der Rhodanlösung festzustellen, bringt man 10 ccm obiger Normal-Silberlösung (0,17 g $AgNO^3$ = 0,108 g Ag) in ein Becherglas, fügt etwa 1 ccm Eisenlösung und alsdann unter stetem Umrühren soviel Rhodanlösung zu, bis eine dauernde Rothfärbung der Flüssigkeit eintritt. Die Menge der hierzu verbrauchten Rhodanlösung entspricht mithin 0,108 g metallischen Silbers.

Angenommen, es seien hierzu 9 ccm Rhodanlösung erforderlich gewesen, so entpricht je 1 ccm dieser Lösung 0,012 g metallischen Silbers:

$$9 : 0{,}108 = 1 : x; \quad x = 0{,}012.$$

Behufs Titrirung des Silbers löst man eine genau gewogene Menge der silberhaltigen Substanz oder der zu untersuchenden Legirung in Salpetersäure auf, verjagt die salpetrige Säure durch Erwärmen, verdünnt die Lösung mit Wasser, fügt etwas Eisenlösung zu und lässt zu dem Gemische unter stetem Umrühren so lange von obiger Rhodanlösung zufliessen, bis eine dauernde Rothfärbung eintritt. Durch Multiplication der Zahl der hierzu verbrauchten Cubikcentimeter Rhodanlösung mit 0,012 ergiebt sich alsdann der Silbergehalt der untersuchten Substanz.

Die Titration mit Schwefelcyanammoniumlösung ist ohne Anwendung von Wärme und bei Abwesenheit von salpetriger Säure auszuführen.

Beispiel. Angenommen, es sei ein 20-Pfennigstück im Gewichte von 1,167 g in Salpetersäure gelöst, diese Lösung, nach der Verdünnung mit Wasser, in obiger Weise titrirt und hierzu 87,5 ccm Rhodanlösung verbraucht worden, so ergiebt sich der Silbergehalt jener Münze als 87,5 × 0,012 = 1,05 g, entsprechend 89,97 Proc.:

$$1,167 : 1,05 = 100 : x; \quad x = 89,97.$$

Da die Anwesenheit von Salpetersäure, sowie die von Kupfer, Blei, Cadmium, Wismuth, Zink, Eisen, Mangan, die Anwendung des Schwefelcyanammoniums zur Titrirung von Silber nicht hindert, so empfiehlt sich dieses Verfahren besonders zur leichten und sicheren Bestimmung des Silbergehaltes — Feingehaltes — von Legirungen etc. Der Kupfergehalt der zu bestimmenden Legirungen kann sogar bis zu 70 Proc. steigen, ohne dass dadurch die Genauigkeit der Silberbestimmung mittelst Schwefelcyankaliumlösung beeinträchtigt wird. Sinkt der Silbergehalt einer Legirung unter 30 Proc., so fällt man das Silber aus der salpetersauren Auflösung derselben durch einen Ueberschuss von Rhodanlösung, wäscht das ausgeschiedene Rhodansilber aus, löst es in wenig concentrirter Schwefelsäure, unter Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure, in der Wärme auf, verdünnt die Lösung und titrirt dieselbe, nach Zusatz von Eisenoxydsalz, wie gewöhnlich mit Rhodanlösung.

Anwendung. Das reine Silber findet eine Verwendung zur Darstellung von Silberpräparaten, sowie zur Herstellung von Blattsilber und von chemischen Geräthschaften (Tiegel, Kessel). Zu letzteren eignet es sich besonders, da es nicht wie Glas, Porcellan und Platin von schmelzenden Aetzalkalien oder von schmelzendem Salpeter angegriffen wird.

Das zu Schmuckgegenständen, Münzen, Essgeräthen etc. verarbeitete Silber ist nie chemisch rein, sondern stets mit Kupfer legirt, da das reine Metall in Folge seiner Weichheit sich zu leicht abnutzen würde. Ein Zusatz von Kupfer macht das Silber härter, zäher, klingender und dabei leichter schmelzbar und zum Giessen geeignet.

Das Silber lässt sich mit dem Kupfer in allen Verhältnissen legiren. Die Farbe derartiger Legirungen ist bis zu $^1/_8$ Kupfergehalt eine weisse, bei noch höherem Kupfergehalte eine mehr röthliche. Die zur Herstellung von Münzen, Schmuckgegenständen, Essgeräthen etc. verwendeten Legirungen müssen einen bestimmten, in den meisten Ländern gesetzlich geregelten Silbergehalt — Feingehalt — haben. Der Feingehalt der Silberlegirungen wurde früher nach der Anzahl von Lothen bestimmt, welche eine Mark Silber enthielt (eine Mark = 16 Loth; ein Loth = 18 Grän), während gegenwärtig der Feingehalt der Silberlegirungen meist in Tausendtheilen angegeben wird. So hat z. B. eine aus 3 Thln. Silber und aus 1 Thl. Kupfer bestehende Legirung einen Feingehalt von 12 Loth (12 löthig) oder einen solchen von 0,750.

Der Feingehalt des zur Verarbeitung benutzten Silbers (Probesilbers) ist in den verschiedenen Ländern ein verschiedener. Die neuen Silbermünzen des deutschen Reiches, sowie die grösseren Silbermünzen Oesterreichs, Frankreichs, Italiens, Belgiens, Portugals, Spaniens und der

Schweiz haben einen Feingehalt von 0,900, d. h. in 1000 Thln. derselben sind 900 Thle. Silber enthalten. Die kleineren Silbermünzen Oesterreichs, Frankreichs etc. haben einen geringeren Feingehalt, dagegen ist der Feingehalt der englischen Münzen ein höherer, nämlich 0,925, d. h. 1000 Thle. derselben enthalten 925 Thle. Silber.

Zur Herstellung von Silbergeräthen wird in Deutschland meist eine 12 löthige Legirung, entsprechend einem Feingehalte von 0,750, verwendet. In Oesterreich beträgt der Feingehalt der Silbergeräthe 0,820, in Frankreich 0,800 bis 0,950, in England 0,925.

Die älteren Silbermünzen, wie z. B. die Kronenthaler, die Laubthaler, die Brabanter Thaler etc. sind meist silberreicher als die neueren Münzen. Die ersteren enthalten neben Silber und Kupfer stets kleine Mengen von Gold, Platin und Palladium. Letztere Metalle finden sich meist auch in allem Silber, welches nicht zuvor in den Scheideanstalten (siehe unter Gold) zur Verarbeitung kam. Die deutschen Silbermünzen enthalten ausser Silber und Kupfer noch kleine Mengen von Wismuth (etwa 0,5 bis 0,6 Proc.).

Den Kupfer-Silberlegirungen ertheilt man meist im verarbeiteten Zustande einen stärkeren Glanz und das Ansehen von reinem Silber durch das sogenannte Weisssieden. Diese Operation besteht darin, dass das Kupfer der Legirung durch Erhitzen zur Rothgluth oberflächlich oxydirt, und alsdann das so gebildete Kupferoxyd durch Kochen der Legirung mit verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure entfernt wird. Auf diese Weise bildet sich auf der Oberfläche der weissgesottenen Legirungen eine matte Schicht von reinem Silber, die durch Poliren wieder glänzend gemacht wird.

Um den Feingehalt einer Silberlegirung zu ermitteln, bediente man sich früher des Verfahrens der Cupellation. Zu diesem Zwecke schmolz man eine gewogene Menge der zu prüfenden Legirung bei Luftzutritt mit etwas reinem Blei in einem aus Knochenasche und ausgelaugter Holzasche gefertigten Schälchen (Cupelle), welches in einem Muffelofen stark erhitzt wurde. Hierbei wird Kupfer und die sonst etwa vorhandenen fremden Metalle oxydirt. Die gebildeten Oxyde lösen sich in dem gleichzeitig entstandenen Bleioxyd auf und ziehen sich allmälig in die poröse Masse der Cupelle ein, so dass schliesslich reines Silber zurückbleibt, welches gewogen wird.

Bequemer und genauer als durch die Methode der Cupellation geschieht die Bestimmung des Silbergehaltes einer Legirung auf maassanalytischem Wege mittelst des Verfahrens von Gay-Lussac oder des von Volhard (s. oben).

Versilberung.

Gegenstände aus Kupfer, Neusilber, Messing und ähnlichen Legirungen werden häufig versilbert, d. h. mit einer dünnen Silberschicht überzogen, um denselben das Ansehen und die Eigenschaften des Silbers

zu geben. Diese Versilberung kann auf verschiedene Weise zur Ausführung gelangen:

a. Durch Plattiren. Um ein Kupferblech etc. auf mechanischem Wege mit einer Silberschicht zu überziehen, bestreicht man zunächst die sorgfältig gereinigte Oberfläche desselben mit einer Auflösung von salpetersaurem Silber, um auf diese Weise eine dünne Silberschicht zu bilden, und vereinigt die letztere alsdann mit dünnem Silberbleche in der Glühhitze durch Pressen zwischen Walzen: silberplattirte Waaren.

b. Feuerversilberung. Diese Methode der Versilberung besteht darin, dass man auf die durch Säuren sorgfältig gereinigten Gegenstände ein Silberamalgam oder ein Gemenge aus 1 Thl. gefälltem Silber, 4 Thln. Kochsalz, 4 Thln. Salmiak und $\frac{1}{4}$ Thl. Quecksilberchlorid aufträgt und alsdann dieselben glüht.

c. Kalte Versilberung. Die zu versilbernden Gegenstände (Barometer- und Thermometerscalen) werden mit einem Gemische aus 1 Thl. frisch gefälltem Chlorsilber, 1 Thl. Kochsalz, 1 Thl. Schlemmkreide und 3 Thln. Pottasche feucht eingerieben, bis sie genügend stark versilbert sind.

d. Auf nassem Wege. Zur sogenannten nassen Versilberung — Silbersud — kocht man die mit Salpetersäure gebeizten Metallgegenstände mit einer wässerigen Lösung von 1 Thl. Chlorsilber, 4 Thln. Chlornatrium und 4 Thln. Weinstein, oder mit einer Auflösung von Chlorsilber in unterschwefligsaurer Natriumlösung, und reibt alsdann die versilberten Gegenstände mit Schlemmkreide trocken.

e. Galvanische Versilberung. Die gebräuchlichste Methode der Versilberung ist gegenwärtig die auf galvanischem Wege. Die Ausführung dieser Art von Versilberung geschieht in einer ähnlichen Weise wie die galvanische Verkupferung (s. S. 715 und 716). Als Versilberungsflüssigkeit dient hierbei eine Lösung von Cyansilber in überschüssigem Cyankalium (1 Thl. salpetersaures Silber in 50 Thln. destillirten Wassers gelöst und mit einer Lösung von 5 Thln. Cyankalium in 20 Thln. destillirten Wassers versetzt). In diese Flüssigkeit senkt man die zu versilbernden Gegenstände ein, und verbindet dieselben mit dem negativen Pole einer galvanischen Batterie, deren positiver Pol durch eine Silberplatte gebildet wird. In dem Maasse, wie sich auf dem zu versilbernden Gegenstande Silber niederschlägt, löst sich die silberne, positive Polplatte auf und behält so die Versilberungsflüssigkeit einen constanten Silbergehalt.

Eine noch einfachere Art der galvanischen Versilberung ist die Versilberung durch Contact, wobei man die zu versilbernden Metallgegenstände in obiger Versilberungsflüssigkeit nur mit metallischem Zink berührt.

Versilberung von Glas.

Wie bereits oben erwähnt, besitzen verschiedene organische Körper die Eigenschaft, aus einer alkalischen Silberlösung das Metall in Gestalt eines Silberspiegels, d. h. als glänzende, an dem Glase fest haftende, zusammenhängende Schicht abzuscheiden. Man benutzt dieses Verhalten zur Herstellung der Silberspiegel, d. h. von Spiegeln, welche anstatt mit Zinnamalgam, mit einer dünnen Schicht Silber belegt sind.

Das von Liebig empfohlene Verfahren der Versilberung von Glas ist folgendes: Als Versilberungsmischung (A) dient ein Gemenge aus:

100 Vol. Ammoniaklösung,
140 „ salpetersaurer Silberlösung (1 : 10 bereitet),
750 „ chlorfreier Natronlauge (1,05 specif. Gew.).

Die Ammoniaklösung wird bereitet, entweder, indem man chlorfreie Salpetersäure mit kohlensaurem Ammonium neutralisirt und die Flüssigkeit bis zum specifischen Gewichte 1,115 verdünnt, oder indem man 242 g schwefelsaures Ammonium in Wasser löst und die Lösung auf 1200 ccm verdünnt.

Wendet man schwefelsaure Ammoniumlösung an, so muss dieselbe in die Silberlösung eingegossen und dann dem Gemische Natronlauge in kleinen Mengen zugesetzt werden. Die Flüssigkeit ist nach der Klärung mit einem Heber klar abzuziehen.

Die Reductionsflüssigkeit (B) besteht aus

1 Vol. Zuckerlösung,
1 „ Kupferlösung,
8 „ Wasser.

Die Zuckerlösung wird bereitet durch Auflösen von 50 g weissen Kandiszuckers in Wasser zu einem dünnen Syrup, einstündiges Kochen des letzteren mit 3,1 g Weinsäure und Verdünnen der Lösung mit Wasser auf 500 ccm.

Zur Darstellung der Kupferlösung übergiesst man 2,857 g trocknes weinsaures Kupfer mit Wasser, setzt tropfenweise Natronlauge zu, bis sich das blaue Pulver gelöst hat, und verdünnt alsdann auf 500 ccm.

Bei der Versilberung werden die Gläser in Kästen reihenweise, je zwei zusammen, vertical eingesetzt und alsdann die Kästen mit Versilberungsflüssigkeit angefüllt. Letztere stellt man dar, indem man 50 Vol. Versilberungsmischung (A) mit 250 bis 300 Vol. Wasser von 20 bis 28^0 C. in einem besonderen Gefässe verdünnt und alsdann 10 Vol. der Reductionsflüssigkeit (B) zumischt.

Gläser zu optischen Zwecken werden in horizontaler Lage, so dass sie die Oberfläche der Versilberungsflüssigkeit nur berühren, versilbert.

Um nichtmetallische Stoffe, wie Holz, Elfenbein, Knochen, Seide, Wolle, Leder etc. zu versilbern, bestreicht man dieselben abwechselnd mit einer gesättigten Lösung von Pyrogallussäure und einer Lösung von salpetersaurem Silber (1 : 50), bis die anfänglich schwarze Farbe in die helle Silberfarbe übergegangen ist.

Blattsilber.

Argentum foliatum.

Wie bereits im Vorstehenden erwähnt, zeichnet sich das Silber durch eine grosse Dehnbarkeit aus, vermöge derer es sich zu äusserst dünnen Blättchen ausschlagen lässt. Das Blattsilber, welches zum Versilbern von Pillen etc. Verwendung findet, wird durch Ausschlagen von nahezu reinem Metall, zuletzt zwischen Goldschlägerhäutchen (vom Blinddarm des Rindes) dargestellt.

Das Blattsilber bilde sehr dünne, glänzende Blättchen, welche von fremden Metallen möglichst frei sind.

Prüfung. 1. Das Blattsilber löse sich in verdünnter Salpetersäure zu einer farblosen Flüssigkeit vollständig auf. Unächtes, aus zinkhaltiger Zinnfolie bestehendes Blattsilber würde hierbei in unlösliche Zinnsäure verwandelt werden.

2. Auf Zusatz von überschüssigem Ammoniak werde die salpetersaure Lösung des Blattsilbers gar nicht, oder doch nur sehr schwach bläulich gefärbt: Kupfer. Eine hierbei eintretende weisse Trübung weist auf die Anwesenheit von Blei und Wismuth hin.

3. Die durch Schwefelwasserstoff von Silber befreite Auflösung des Blattsilbers werde durch Schwefelammonium nicht verändert: Zink.

Verbindungen des Silbers.

Haloidverbindungen.

Das Silber vereinigt sich mit den Halogenen Chlor, Brom, Jod und Fluor nur in einem Mengenverhältnisse zu Verbindungen von der Zusammensetzung: Agh (h = Cl, Br, J, F). Das Chlor scheint jedoch mit dem Silber noch eine zweite, chlorärmere Verbindung, ein Silbersubchlorid: Ag^2Cl oder Ag^4Cl^3 (?), zu liefern.

Chlorsilber: AgCl.

(Ag: 75,26, Cl: 24,74.)

Syn.: *Argentum chloratum, argentum chloratum Rademacheri*, Silberchlorid, Hornsilber.

Geschichtliches. Die Darstellung des Chlorsilbers ist zuerst von Basilius Valentinus im 15. Jahrhundert näher beschrieben worden. Wegen seiner weissen Farbe bezeichneten es die Alchemisten als *Lac argenti*, wegen seiner hornartigen Beschaffenheit nach dem Schmelzen auch als *Luna cornea*.

Eine arzneiliche Anwendung fand das Chlorsilber durch Rademacher.

Das Chlorsilber findet sich in Mexico, Chili, Peru, am Harz, bei Freiberg etc. als Mineral, welches Silberhornerz, Hornsilber oder Kerargyrit genannt wird. Dasselbe bildet kleine Krystalle des regulären Systems oder perlgraue, wachsähnliche Massen. Auch im Meerwasser ist das Chlorsilber in kleiner Menge aufgefunden worden.

Künstlich wird das Chlorsilber erhalten durch directe Vereinigung von Chlor und Silber, oder durch Fällung eines löslichen Silbersalzes mit Salzsäure und Auswaschen des dabei entstehenden käsigen Niederschlages. Auch durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf glühendes

Silber wird Chlorsilber gebildet, wogegen wässerige Salzsäure das Silber nur oberflächlich in Chlorsilber verwandelt.

Darstellung. Um reines Chlorsilber darzustellen, setzt man unter Umrühren zu einer mit Salpetersäure angesäuerten Lösung von salpetersaurem Silber so lange Salzsäure, als hierdurch noch eine Fällung bewirkt wird. Man erhält so einen weissen, käsigen Niederschlag, welcher bei längerem Stehen oder beim Schütteln eine mehr oder minder pulverige Beschaffenheit annimmt. Nach dem Absetzen werde der Niederschlag gesammelt, bis zur neutralen Reaction ausgewaschen, und bei mässiger Temperatur getrocknet. Die Darstellung des Chlorsilbers ist bei Abschluss des Lichtes zur Ausführung zu bringen.

Ueber die Darstellung von reinem Chlorsilber s. auch S. 807.

Eigenschaften. Im reinen Zustande bildet das künstliche Chlorsilber ein weisses, amorphes, in Wasser und in verdünnten Säuren bei gewöhnlicher Temperatur unlösliches Pulver vom specif. Gewichte 5,5.

Auf der Unlöslichkeit des Chlorsilbers in Wasser und verdünnten Säuren, namentlich in verdünnter Salpetersäure, beruht der qualitative und quantitative Nachweis des Silbers in Gestalt von Chlorsilber, ebenso der des Chlors in der Salzsäure und den Chlormetallen.

In concentrirter Salzsäure, in den concentrirten Lösungen der Chlorverbindungen der Alkalimetalle und in der des Chlorammoniums ist das Chlorsilber etwas löslich. In Ammoniakflüssigkeit löst sich das Chlorsilber leicht auf; beim Verdunsten dieser Lösung scheidet es sich in glänzenden Octaëdern wieder ab.

Auch von unterschwefligsaurer Natriumlösung wird das Chlorsilber leicht gelöst, unter Bildung von unterschwefligsaurem Silbernatrium: $AgNaS^2O^3$ (s. S. 422). Cyankalium führt das Chlorsilber zunächst in Cyansilber über, welches sich in einem Ueberschusse von Cyankalium als Cyansilber-Cyankalium: $AgCN + KCN$, auflöst. Durch Bromkaliumlösung wird das Chlorsilber beim Digeriren in Bromsilber, durch Jodkaliumlösung in Jodsilber verwandelt.

Kalte concentrirte Schwefelsäure greift das Chlorsilber nicht an, kochende zersetzt es unter Bildung von schwefelsaurem Silber und Entwickelung von Chlorwasserstoff. Concentrirte Salpetersäure wirkt beim Kochen ebenfalls zersetzend auf das Chlorsilber ein, indem unter Entwickelung von Chlor salpetersaures Silber gebildet wird.

Verschiedene Metalle, wie Zink, Eisen, Kupfer, Blei, Quecksilber, Zinn, Arsen, Antimon, Wismuth, reduciren das Chlorsilber in Gegenwart von Wasser, schneller noch in Gegenwart von verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure, zu Metall.

Am Licht färbt sich das Chlorsilber, unter Abgabe von Chlor, zunächst violett und allmälig schwarz, in Folge der Abscheidung von metallischem Silber oder vielleicht auch in Folge der Bildung einer chlorärmeren Verbindung.

Trocknes Chlorsilber absorbirt bei gewöhnlicher Temperatur nahezu 18 Proc. seines Gewichtes an gasförmigem Ammoniak, indem es damit

Chlorsilber-Ammoniak: $2AgCl + 3NH^3$, bildet, eine weisse Verbindung, die schon bei 37,7° alles Ammoniak wieder abgiebt.

Das Chlorsilber findet eine Anwendung in der Photographie, ferner zur Darstellung von reinem metallischem Silber, sowie zur Versilberung auf kaltem und nassem Wege (s. oben). Arzneilich findet das Chlorsilber kaum noch eine Verwendung.

Bromsilber, *Argentum bromatum*: AgBr, kommt als Bromit oder Bromargyrit natürlich in Mexico und Chili vor. Als Mineral tritt das Bromsilber selten in Krystallen des regulären Systemes auf, meist findet es sich in gelben oder grünen Massen. Embolit, Megabromit und Mikrobromit, welche ebenfalls in Mexico und Chili vorkommen, bestehen aus Gemengen von Chlor- und Bromsilber.

Künstlich wird das Bromsilber ähnlich dem Chlorsilber bereitet, mit dem es in seinem chemischen Verhalten eine grosse Aehnlichkeit besitzt (vergl. S. 191 und 811).

Das durch Fällung einer Lösung von salpetersaurem Silber mittelst Bromkalium und Auswaschen des käsigen Niederschlages bereitete Bromsilber bildet eine gelblich-weisse, amorphe, in Wasser und in verdünnten Säuren unlösliche Masse vom specifischen Gewichte 6,39 bis 6,52, welche aus heisser Bromwasserstoffsäure in Octaëdern krystallisirt. Beim Erhitzen schmilzt das Bromsilber zu einer röthlichen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer gelben, hornartigen Masse vom specifischen Gewichte 6,32 bis 6,49 erstarrt.

Das gefällte Bromsilber erleidet ähnlich wie das Chlorsilber am Lichte eine Schwärzung, wogegen das geschmolzene Bromsilber kaum vom Lichte verändert wird. Die Gegenwart einer kleinen Menge freien Broms verhindert jedoch die Einwirkung des Lichtes auch auf das frisch gefällte Bromsilber.

Chlorwasser führt das frisch gefällte, gasförmiges Chlor, das geschmolzene Bromsilber in Chlorsilber über; Jodkaliumlösung verwandelt es beim Digeriren in Jodsilber.

Jodsilber: AgJ.

(Ag: 45,96, J: 54,04.)

Syn.: *Argentum jodatum.*

Das Jodsilber findet sich als Mineral in Mexico, Chili, Spanien etc., und führt als solches den Namen Jodit oder Jodargyrit.

Künstlich wird das Jodsilber als ein hellgelber, amorpher, in Wasser und in verdünnten Säuren unlöslicher Niederschlag erhalten durch Fällung einer Silbersalzlösung mit Jodkalium.

Darstellung. Eine wässerige Auflösung von 10 Thln. salpetersauren Silbers in 100 Thln. Wassers werde mit Ammoniak alkalisch gemacht und alsdann unter Umrühren mit einer Lösung von 10 Thln. trocknen Jodkaliums in 100 Thln. Wassers versetzt:

$AgNO^3$	+	KJ	=	AgJ	+	KNO^3
Salpetersaures Silber (170)		Jodkalium (166)		Jodsilber (235)		Salpetersaures Kalium

Nach dem Absetzen werde der Niederschlag auf einem Filter gesammelt, mit Wasser bis zur neutralen Reaction ausgewaschen und alsdann bei mässiger Temperatur getrocknet.

Durch den Zusatz von Ammoniakflüssigkeit werden Spuren von etwa gebildetem Chlorsilber in Lösung gehalten.

Auch durch directe Einwirkung von Jod und von Jodkalium auf metallisches Silber, sowie durch Digestion von Chlor- oder Bromsilber mit Jodkaliumlösung oder mit Jodwasserstoffsäure wird Jodsilber gebildet.

Wie bereits oben erwähnt, löst sich metallisches Silber in Jodwasserstoffsäure unter Entwickelung von Wasserstoff auf. Aus dieser Lösung scheiden sich zunächst farblose Krystallblätter von Jodwasserstoff-Jodsilber: $AgJ + HJ$, aus, lässt man jedoch die Mutterlauge jener Krystalle an der Luft stehen, so findet eine weitere Krystallisation statt, indem sich dicke, hexagonale Krystalle von reinem Jodsilber abscheiden.

In concentrirter Jodkaliumlösung, ebenso in concentrirter salpetersaurer Silberlösung ist das Jodsilber reichlich löslich, durch Wasserzusatz wird es jedoch aus diesen Lösungen wieder ausgeschieden.

Wie bereits S. 811 erwähnt, ist das Jodsilber in verdünnter Ammoniakflüssigkeit nicht löslich. Auch concentrirte Ammoniakflüssigkeit (vom specif. Gew. 0,89) löst dasselbe nur im Verhältnisse von 1 : 2500. In Folge der Aufnahme von etwas Ammoniak verschwindet jedoch bei dem Schütteln des Jodsilbers mit Ammoniakflüssigkeit die gelbe Farbe desselben. In unterschwefligsaurer Natriumlösung und in Cyankaliumlösung ist das Jodsilber leicht löslich (s. S. 811).

Bei schwacher Rothgluth schmilzt das Jodsilber zu einer gelben, bei höherer Temperatur rothbraunen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer gelben, hornartigen Masse erstarrt.

Das specifische Gewicht des Jodsilbers beträgt 5,50 bis 5,67. Das specifische Gewicht des gefällten Jodsilbers scheint etwas höher zu sein als das des geschmolzenen und des krystallisirten Jodsilbers.

Reines Jodsilber erleidet am Lichte keine Veränderung. Bei Gegenwart von überschüssigem salpetersaurem Silber nimmt es allmälig eine graue Farbe an (vgl. unter Photographie). Chlorwasser führt das frisch gefällte, gasförmiges Chlor das geschmolzene Jodsilber in Chlorsilber über.

Die arzneiliche Anwendung des Jodsilbers ist ebenso wie die des Chlor- und Bromsilbers nur eine sehr geringe. Dagegen spielt das Jodsilber vermöge des eigenthümlichen Verhaltens, welches dasselbe unter dem Einflusse des Lichtes zeigt, eine hervorragende Rolle in der Photographie.

Das mit dem Namen „Photographie“ bezeichnete Verfahren der Herstellung von Lichtbildern zerfällt in zwei Theile: 1. die Herstellung eines negativen Bildes, d. h. eines solchen, bei dem die hellen Stellen des abgebildeten Gegenstandes dunkel erscheinen und umgekehrt, 2. die

Erzeugung einer positiven, d. h. der Wirklichkeit bezüglich der Licht- und Schattenverhältnisse genau entsprechenden Copie.

Zur Erzeugung des negativen Bildes überzieht man eine Glasplatte mit Collodium (s. zweiten organ. Theil), dem ein lösliches Jodid zugesetzt ist, und taucht nach dem Trocknen die Platte in eine Auflösung von salpetersaurem Silber. Die auf diese Weise präparirte Platte, welche in Folge der Wechselwirkung der Silberlösung mit dem Jodid des Collodiums mit einer gleichmässigen Schicht von Jodsilber überzogen ist, wird hierauf in einer Camera obscura der Einwirkung der Lichtstrahlen, die der abzubildende Gegenstand aussendet, nur auf so lange Zeit ausgesetzt, dass noch keine Reduction des Jodsilbers bewirkt wird. Obschon auf diese Weise der Jodsilberüberzug der Platte keine sichtbare Veränderung erlitten hat, so hat doch das Licht insofern eine eigenthümliche Wirkung auf denselben ausgeübt, als das Jodsilber an den Stellen, auf welche das Licht einwirkte, bei weitem leichter reducirbar geworden ist, als an solchen Stellen, wo das Licht nicht einwirken konnte. Bringt man daher die Platte aus der Camera obscura in eine Lösung von Eisenvitriol, Pyrogallussäure oder in eine andere reducirende Flüssigkeit, so findet nur an den Stellen eine Reduction des Jodsilbers zu metallischem Silber statt, die dem Lichte ausgesetzt waren, wogegen die vom Lichte nicht getroffenen Stellen nicht verändert werden.

Ist auf diese Weise das negative Bild auf der Platte hervorgerufen, so entfernt man das unveränderte Jodsilber durch eine Lösung von unterschwefligsaurem Natrium, und fixirt so das Bild.

Um von dem negativen Bilde eine positive Copie herzustellen, legt man dasselbe auf ein mit Chlorsilber imprägnirtes Papier und setzt das Ganze einige Zeit dem Lichte aus. Da hierbei die dunkleren Stellen des negativen Bildes weniger Licht durchlassen als die helleren, so muss unter ersteren eine schwächere Reduction des Chlorsilbers stattfinden als unter letzteren, mithin müssen die Licht- und Schattenverhältnisse auf der positiven Copie sich gerade umgekehrt gestalten als auf dem negativen Bilde.

Ist durch die Einwirkung des Lichtes die positive Copie auf dem Chlorsilberpapiere hergestellt, so entfernt man das unveränderte Chlorsilber durch Auslaugen mit unterschwefligsaurer Natriumlösung.

Fluorsilber: AgF, wird erhalten durch Lösen von Silberoxyd oder von kohlensaurem Silber in Flusssäure. Aus einer derartigen Lösung scheiden sich je nach der Concentration derselben zerfliessliche Krystalle von der Zusammensetzung: $AgF + H^2O$, und $AgF + 2H^2O$, ab.

Sauerstoffverbindungen des Silbers.

Wie bereits in Vorstehendem (S. 809) erwähnt, verbindet sich das Silber nicht direct mit dem Sauerstoff. Auf indirectem Wege können drei Oxyde des Silbers dargestellt werden. Diese sind:

Ag^4O: Silberoxydul oder Silberquadrantoxyd,
Ag^2O: Silberoxyd,
Ag^2O^2: Silbersuperoxyd.

Alle diese Sauerstoffverbindungen des Silbers geben beim Erhitzen ihren Sauerstoffgehalt vollständig ab, und verwandeln sich in Folge dessen in Metall. Auch durch das Licht und durch reducirende Agentien werden dieselben leicht zersetzt.

Sauerstoff-Wasserstoffverbindungen des Silbers sind bis jetzt nicht bekannt.

Das Silberoxydul oder Silberquadrantoxyd: Ag^4O, ist nur wenig bekannt.

Silberoxyd: Ag^2O.

(Ag: 93,10, O: 6,90.)

Syn.: *Argentum oxydatum.*

Das Silberoxyd wird als ein dunkelbraunes, amorphes Pulver erhalten, wenn man salpetersaure Silberlösung mit Natronlauge versetzt, oder wenn man frisch gefälltes Chlorsilber mit Kalilauge kocht.

Darstellung. Eine Auflösung von 10 Thln. salpetersauren Silbers in 100 Thln. Wassers werde unter Umrühren so lange mit chlorfreier, verdünnter Natronlauge versetzt, als dadurch noch eine Fällung bewirkt wird:

$$2AgNO^3 + 2NaOH = Ag^2O + 2NaNO^3 + H^2O$$

2AgNO³	2NaOH	Ag²O	2NaNO³	H²O
Salpetersaures Silber	Natrium-hydroxyd	Silber-oxyd	Salpetersaures Natrium	Wasser
(340)	(80)	(232)		

Nach dem Absetzen werde der Niederschlag zunächst durch Decantiren, schliesslich auf dem Filter so lange ausgewaschen, bis im Filtrate mittelst Schwefelsäure und Eisenvitriol keine Salpetersäure mehr nachzuweisen ist (s. S. 233). Hierauf werde der Niederschlag im Dunkeln bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

In Wasser ist das Silberoxyd nur wenig mit alkalischer Reaction löslich. Schwefelsäure und Salpetersäure lösen es unter Bildung der entsprechenden Silbersalze. Beim Erhitzen zerfällt das Silberoxyd gegen 300° in Silber und Sauerstoff. An leicht oxydirbare Körper giebt das Silberoxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur den Sauerstoff ab, wenn es damit zusammengerieben wird. In Folge dessen entzündet es amorphen Phosphor, Schwefelmilch, Schwefelantimon etc.

In concentrirter wässeriger Ammoniakflüssigkeit ist das Silberoxyd löslich. Beim Verdunsten dieser Lösung scheiden sich schwarze Krystalle von Silberoxyd-Ammoniak oder von Berthollet'schem Knallsilber aus, die im trocknen Zustande häufig schon beim Berühren heftig explodiren.

Das Silberoxyd fand früher im beschränkten Maasse eine Anwendung als Arzneimittel.

Silbersuperoxyd: Ag^2O^2, bildet sich bei der Einwirkung von Ozon auf metallisches Silber und auf Silberoxyd, sowie bei der Elektrolyse einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Silber. In letzterem Falle scheidet es sich am positiven Pole ab.

Das Silbersuperoxyd bildet kleine, schwarze, leicht zersetzbare, octaëdrische Krystalle.

Verbindungen des Silbers mit sauerstoffhaltigen Säuren.

Das Silber liefert nur eine Reihe von Salzen, welche sich von den betreffenden Säuren in der Weise ableiten, dass in denselben je ein Atom Wasserstoff durch ein Atom des einwerthigen Silbers ersetzt wird.

Schwefelsaures Silber: Ag^2SO^4.

(Ag: 69,23, S: 10,26, O: 20,51) oder (Ag^2O: 74,36, SO^3: 25,64).

Syn.: *Argentum sulfuricum*, schwefelsaures Silberoxyd, Silbersulfat.

Das schwefelsaure Silber wird erhalten durch Kochen von metallischem Silber mit concentrirter Schwefelsäure, oder durch Fällen einer concentrirten Auflösung von salpetersaurem Silber mit Schwefelsäure.

Darstellung. (Im Kleinen.) Eine Lösung von 10 Thln. salpetersauren Silbers in 200 Thln. Alkohols werde unter Umrühren mit einem Gemische aus 3,5 Thln. reiner, concentrirter Schwefelsäure und 15 Thln. Alkohols versetzt:

$2\,AgNO^3$	+	H^2SO^4	=	Ag^2SO^4	+	$2\,HNO^3$
Salpetersaures Silber		Schwefelsäure		Schwefelsaures Silber		Salpetersäure
(340)		(98)		(312)		

Der hierbei entstandene Niederschlag werde nach dem Absetzen auf einem Filter gesammelt, mit Alkohol bis zur neutralen Reaction ausgewaschen und schliesslich bei gewöhnlicher Temperatur im Dunkeln getrocknet.

Eigenschaften. Das schwefelsaure Silber bildet kleine, glänzende, rhombische Krystalle vom specif. Gewichte 5,4, welche isomorph mit dem wasserfreien schwefelsauren Natrium sind. In kaltem Wasser ist das schwefelsaure Silber nur schwer löslich (1 : 68). In Alkohol ist dasselbe unlöslich. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Salz reichlich auf, durch Verdünnen mit Wasser wird es jedoch aus dieser Lösung wieder gefällt.

Löst man das schwefelsaure Silber in etwas weniger als in 3 Thln. concentrirter Schwefelsäure auf, so erhält man schwach gelbliche Prismen von saurem schwefelsaurem Silber: $AgHSO^4$.

In Ammoniakflüssigkeit löst sich das schwefelsaure Silber leicht auf. Beim Verdunsten dieser Lösung scheiden sich quadratische Krystalle von schwefelsaurem Silber-Ammoniak: $Ag^2SO^4 + 4NH^3$, ab.

Bei Rothgluth schmilzt das schwefelsaure Silber ohne Zersetzung. Bei höherer Temperatur zerfällt es in Silber, Schwefligsäureanhydrid und Sauerstoff.

Das schwefelsaure Silber wird bei der Scheidung des Silbers vom Gold durch den Affinirungsprocess (s. unter Gold) in grossen Quantitäten gewonnen. Wegen seiner Schwerlöslichkeit in Wasser und der hierdurch bedingten leichten Reinigung wird das schwefelsaure Silber als Material zur Darstellung reinen Silbers verwendet. In kleinen Quantitäten findet das Salz zuweilen als Reagens Verwendung (vgl. S. 401).

Salpetersaures Silber: $AgNO^3$.

(Ag: 63,53, N: 8,23, O: 28,24) oder (Ag^2O: 68,24, N^2O^5: 31,76).

Syn.: *Argentum nitricum*, *lapis infernalis*, salpetersaures Silberoxyd, Silbernitrat, Silbersalpeter, Höllenstein.

Geschichtliches. Die ersten Angaben über die Darstellung des salpetersauren Silbers rühren aus dem 8. Jahrhundert von Geber her. Zum arzneilichen Gebrauche wurde das salpetersaure Silber zuerst von Angelus Sala im Anfange des 17. Jahrhunderts empfohlen, welcher dasselbe als *Magisterium argenti* oder als *Crystalli Dianae* bezeichnete und durch Schmelzen daraus den Höllenstein, *Lapis infernalis*, bereiten lehrte.

Das salpetersaure Silber wird erhalten durch Auflösen von metallischem Silber in Salpetersäure und Abdampfen der hierbei erzielten Lösung.

Um salpetersaures Silber darzustellen, bedient man sich am besten eines möglichst reinen, d. h. von fremden Metallen freien Silbers. Besonders geeignet zu diesem Zwecke ist das fein vertheilte, reine Silber, welches auf nassem Wege aus kupferhaltigem Silber, wie S. 807 und 808 erörtert wurde, erhalten wird. Auch das Brandsilber und das aus den Gold- und Silberscheideanstalten hervorgehende Silber bilden, vermöge ihrer Reinheit, ein geeignetes Material zur Darstellung des salpetersauren Silbers.

Steht zur Darstellung von salpetersaurem Silber nur kupferhaltiges Silber zur Verfügung, so kann auch dieses unmittelbar zur Verwendung kommen, wenn die Menge des Kupfers wenige Procente nicht übersteigt, wie dies beispielsweise in alten, grösseren Münzen der Fall ist. Beträgt die Menge des Kupfers dagegen 10 Proc. und mehr, wie z. B. in den neueren Münzen, so dürfte es sich empfehlen, aus derartigen Silberlegirungen zunächst reines Silber, wie S. 807 und 808 erörtert wurde, zu bereiten und dieses dann erst auf salpetersaures Silber zu verarbeiten.

Darstellung. In einer geräumigen, tiefen Porcellanschale von ächtem Porcellane übergiesse man 3 Thle. metallisches Silber mit 8 Thln. reiner Salpetersäure (von 30 Proc. HNO^3) und erwärme die Mischung im Wasserbade, sobald bei gewöhnlicher Temperatur keine Einwirkung mehr stattfindet. Bei Anwendung von fein vertheiltem Silber findet schon bei gewöhnlicher Temperatur eine heftige Einwirkung statt, so dass es bisweilen erforderlich ist, dieselbe durch Zusatz von wenig kaltem Wasser zu mässigen. Das Erwärmen werde so lange fortgesetzt, bis alles Silber gelöst ist:

$3Ag$	+	$4HNO^3$	=	$3AgNO^3$	+	$2H^2O$	+	NO
Silber		Salpetersäure		Salpetersaures		Wasser		Stickoxyd
(324)		(252 = 840 v. 30 Proc.)		Silber				
				(510)				

Da das nach obiger Gleichung entweichende Stickoxyd: NO, sich an der Luft in rothe Dämpfe von Untersalpetersäure verwandelt, so nehme man die Operation des Silberlösens an einem gut ventilirten Orte vor.

Die zur Auflösung des Silbers benutzte Schale ist sorgfältig mit einer anderen Glas- oder Porcellanschale (die convexe Seite nach unten) zu bedecken, da die während der Auflösung des Silbers entweichenden Dämpfe stets kleine Partikelchen der Silberlösung mit fortreissen. Ist die Einwirkung der Salpetersäure beendet, alles Silber also gelöst, so entferne man die zum Bedecken benutzte Schale, spüle die untere Seite derselben mit etwas destillirtem Wasser ab und dampfe alsdann die erzielte Silberlösung, ohne sie zuvor zu filtriren, unter Umrühren im Wasser- oder Sandbade zur vollständigen Trockne ein.

Die nach dem Eindampfen verbleibende trockne Salzmasse werde hierauf in der zum Auflösen und Verdampfen benutzten Schale, oder geeigneter in einer Schmelzpfanne aus ächtem Porcellane, im Sandbade oder auf freiem Feuer, zum Schmelzen erhitzt und hierin, unter zeitweiligem Umrühren mit einem Porcellanspatel, so lange erhalten, bis sich die Masse im ruhigen Flusse befindet, mithin aus derselben keine Entwickelung rother Dämpfe mehr stattfindet. Ist zur Darstellung des salpetersauren Silbers reines metallisches Silber angewendet, so wird dieser Punkt sehr bald erreicht sein, ist dagegen kupferhaltiges Silber hierbei zur Verwendung gekommen, so wird hierzu, je nach der Menge des beigemengten salpetersauren Kupfers, auch eine entsprechend längere Zeit erforderlich sein. Während im ersteren Falle nur die dem Silbernitrat beigemengte freie Salpetersäure unter Zersetzung entweicht — das salpetersaure Silber erleidet beim Schmelzen keine Veränderung —, findet in letzterem Falle gleichzeitig eine allmälige Zersetzung des beigemengten salpetersauren Kupfers in Kupferoxyd, Untersalpetersäure und Sauerstoff statt:

$$Cu(NO^3)^2 = CuO + 2NO^2 + O.$$

Die Zersetzung des Kupfersalzes ist beendet, sobald die durch ausgeschiedenes Kupferoxyd schwarz gefärbte Masse ohne alles Aufschäumen ruhig fliesst, und eine mittelst eines Glasstabes herausgenommene kleine Probe nach dem Auflösen in wenig Wasser und Filtriren eine Flüssigkeit liefert, welche auf Zusatz von Ammoniakflüssigkeit durchaus keine Trübung und keine Blaufärbung mehr erleidet.

Enthält das zur Darstellung des salpetersauren Silbers verwendete Silber beträchtliche Mengen Kupfer (10 Proc. und mehr), so wird namentlich bei Verarbeitung grösserer Quantitäten ein ziemlich lang andauerndes Schmelzen erforderlich sein, ehe das beigemengte salpetersaure Kupfer vollständig in unlösliches Kupferoxyd übergeführt ist. Da bei derartig langanhaltendem Schmelzen auch das salpetersaure Silber leicht eine theilweise Zersetzung erleidet, so

pflegt in letzterem Falle das ausgeschiedene Kupferoxyd meist mehr oder minder silberhaltig zu sein. Aus diesen Gründen empfiehlt es sich, wie bereits oben erwähnt, aus stark kupferhaltigem Silber zunächst reines Silber darzustellen (s. S. 807 und 808) und letzteres dann auf salpetersaures Silber weiter zu verarbeiten.

Blei und Wismuth enthaltende Silberlegirungen können überhaupt nicht nach dem im Vorstehenden beschriebenen Verfahren zur directen Verarbeitung auf salpetersaures Silber benutzt werden, da das durch die Einwirkung der Salpetersäure gebildete salpetersaure Blei und salpetersaure Wismuth, welche sich dem salpetersauren Silber beimengen, bei der Schmelztemperatur des letzteren nicht vollständig zersetzt, und in Folge dessen nicht völlig unlöslich gemacht werden. Aus derartigen Legirungen ist daher ebenfalls zunächst reines Silber darzustellen und dieses alsdann zur Darstellung von salpetersaurem Silber zu verwenden.

Ist das salpetersaure Silber durch Schmelzen von freier Salpetersäure und von Kupfer vollständig befreit worden, so lasse man die Masse erkalten und löse den erstarrten Salzkuchen in der doppelten Menge destillirten Wassers auf. Die auf diese Weise erzielte Lösung werde hierauf durch ein mit destillirtem Wasser ausgewaschenes Filter filtrirt, das klare Filtrat sodann, geschützt vor Licht und Staub, bis zur beginnenden Salzhaut eingedampft und schliesslich zur Krystallisation bei Seite gestellt. Die ausgeschiedenen Krystalle sind auf einem Trichter zu sammeln und nach dem vollständigen Abtropfen, geschützt vor Licht und Staub, bei gewöhnlicher Temperatur zu trocknen. Aus der Mutterlauge können durch Eindampfen weitere Krystallisationen von salpetersaurem Silber erzielt werden.

Soll das salpetersaure Silber nicht als krystallisirtes Salz: *Argentum nitricum crystallisatum*, sondern im geschmolzenen Zustande: *Argentum nitricum fusum s. lapis infernalis*, gewonnen werden, so bringt man die erzielten Krystalle in eine Schmelzpfanne von ächtem Porcellan, fügt einige Tropfen Salpetersäure zu, um etwa beigemengtes salpetrigsaures Salz oder vorhandene Staubtheilchen zu zersetzen, erhitzt bis zum ruhigen Schmelzen und giesst die geschmolzene Masse schnell in eine polirte oder besser vergoldete Eisenform (siehe S. 404) aus.

Behufs Darstellung von geschmolzenem salpetersaurem Silber kann auch die von Kupfer und freier Salpetersäure befreite reine Silberlösung, geschützt vor Licht und Staub, direct zur Trockne eingedampft, die zurückbleibende Salzmasse, nach Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure, zum ruhigen Schmelzen erhitzt und die geschmolzene Masse schliesslich in Stangen ausgegossen werden.

Das Schmelzen des salpetersauren Silbers geschehe bei einer Temperatur, welche 200^0 nicht wesentlich übersteigt, da anderenfalls leicht eine theilweise Zersetzung des Salzes eintritt (vgl. unten).

Findet die Darstellung des salpetersauren Silbers in grösseren Mengen statt, so kann die Reinigung des kupferhaltigen Präparates zum Theil auch durch wiederholte Umkrystallisation bewirkt werden, da das salpetersaure Silber eine bei weitem grössere Krystallisationsfähigkeit besitzt als das salpetersaure Kupfer.

Ist die Menge des dargestellten kupferhaltigen salpetersauren Silbers eine beträchtliche und die Quantität der in demselben enthaltenen Verunreinigungen (Kupfer, Wismuth, Blei) verhältnissmässig nur eine geringe, so lassen sich auch letztere in folgender Weise entfernen: Man versetze die kupferhaltige Silberlösung, nachdem sie durch Eindampfen zur Trockne möglichst von freier Salpetersäure befreit ist, mit einer der vorhandenen Kupfermenge entsprechenden Quantität frisch gefällten, gut ausgewaschenen Silberoxyds oder kohlensauren

Silbers, und digerire damit die Silberlösung einige Zeit. Sowohl das Silberoxyd, als auch das kohlensaure Silber scheidet, wenn es im Ueberschusse vorhanden ist, hierbei das vorhandene salpetersaure Kupfer und in gleicher Weise auch das salpetersaure Wismuth und das salpetersaure Blei in Gestalt von Oxyden, bezüglich von kohlensauren Salzen vollständig aus, so dass nach der Filtration des Gemisches eine Lösung von reinem salpetersaurem Silber resultirt, die nach dem Ansäuern mit Salpetersäure zur Krystallisation oder behufs Darstellung von geschmolzenem Salze direct zur Trockne verdampft werden kann. Zur Darstellung des hierzu erforderlichen Silberoxyds oder kohlensauren Silbers (s. dort) kann ein Theil der kupferhaltigen Silberlösung directe Verwendung finden.

1 Thl. reines Silber liefert der Theorie nach 1,574 Thle. Silbernitrat.

Eigenschaften. Das krystallisirte salpetersaure Silber: *Argentum nitricum crystallisatum*, bildet farblose, durchsichtige, tafelförmige, luftbeständige Krystalle des rhombischen Systems. Das geschmolzene salpetersaure Silber: *Argentum nitricum fusum*, gewöhnlich Höllenstein: *Lapis infernalis*, genannt, kommt meist in federkieldicken Stangen, mit strahlig-krystallinischem Bruche, im Handel vor. Das specif. Gewicht des salpetersauren Silbers beträgt 4,35. Erhitzt, schmilzt das Salz ohne Zersetzung bei 198° zu einer schwach gelblichen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer weissen, krystallinischen Masse erstarrt. Erhält man das salpetersaure Silber längere Zeit bei einer Temperatur über 200° im Fluss, so erleidet es eine theilweise Zersetzung, indem Silberoxyd und salpetrigsaures Silber gebildet werden. Löst man nach dem Erkalten derartig geschmolzenes Silbernitrat in Wasser auf, so besitzt die Lösung, in Folge des gebildeten Silberoxyds, eine schwach alkalische Reaction.

Da sowohl das salpetrigsaure Silber, als auch das Silberoxyd am Lichte leicht zu Metall reducirt werden, so beeinträchtigt ein Gehalt an diesen beiden Verbindungen die Haltbarkeit des Höllensteins in beträchtlicher Weise. Man hüte sich mithin, bei der Darstellung des geschmolzenen Silbernitrats die Temperatur zu hoch zu steigern.

Bei Glühhitze zerfällt das Silbernitrat in Silber, Untersalpetersäure, Stickstoff und Sauerstoff.

In Wasser löst sich das salpetersaure Silber mit Leichtigkeit auf zu einer Flüssigkeit von neutraler Reaction und von ätzendem, widrigmetallischem Geschmacke.

100 Thle. Wasser lösen nach Kremers bei

0°	19,5°	54°	85°	110°
121,9	227,3	500,0	714,3	1111,0 Thle. $AgNO^3$.

Auch in Alkohol und in Aether ist das salpetersaure Silber löslich, wogegen es von concentrirter Salpetersäure nur wenig gelöst wird.

Im reinen Zustande verändert sich das salpetersaure Silber am Lichte und an der Luft durchaus nicht, dagegen tritt bei Berührung mit organischen Stoffen sehr bald eine Schwärzung ein, in Folge einer theilweisen Reduction zu metallischem Silber.

Die Auflösung des reinen, geschmolzenen salpetersauren Silbers in reinem, destillirtem Wasser ist daher vollständig lichtbeständig. Sind dagegen in dem Wasser kleinere oder grössere Mengen von organischen Substanzen gelöst, so färbt sich die damit bereitete Silberlösung im Lichte violett und setzt allmälig schwarze Flocken von reducirtem Silber ab.

Auf der leichten Zersetzbarkeit, welche das salpetersaure Silber, besonders im Lichte, durch organische Substanzen, unter Abscheidung von schwarzem, reducirtem Silber, erleidet, beruht auch die Anwendung der Silberlösung zum Zeichnen der Wäsche etc. (Unauslöschliche Tinte.) Die zu zeichnende Stelle wird zu diesem Zwecke zunächst mit Gummilösung, welche durch etwas Sodalösung alkalisch gemacht ist, inprägnirt und schliesslich, nach dem Trocknen, mit einer Lösung von salpetersaurem Silber beschrieben. Setzt man hierauf die Schriftzüge einige Zeit der Einwirkung des Lichtes aus, so scheidet sich das reducirte Silber in Gestalt der Schriftzüge so festhaftend auf der Faser aus, dass es durch einfaches Waschen nicht wieder entfernt werden kann.

Die auf diese Weise erzeugten Schriftzüge, ebenso die schwarzen Silberflecke, lassen sich wieder beseitigen durch Behandlung mit concentrirter Cyankaliumlösung oder durch Betupfen derselben mit Jodtinctur und darauffolgendes Waschen mit einer Lösung von unterschwefligsaurem Natrium.

Auf der zerstörenden Wirkung, welche das salpetersaure Silber namentlich in fester Gestalt auf organische Stoffe ausübt, beruht die Benutzung desselben als Arzneimittel. Da das salpetersaure Silber auch die Fähigkeit besitzt, Eiweiss zu coaguliren und sich mit den Eiweisskörpern zu unlöslichen Verbindungen zu vereinigen, so bildet sich auf den damit geätzten wunden Stellen der Haut leicht eine Kruste (Schorf).

Innerlich wirkt das salpetersaure Silber in grösseren Dosen als starkes Gift, indem es heftige Entzündungen der Schleimhäute hervorruft. Bei lange fortgesetztem innerlichem Gebrauche kleiner Dosen erzeugt das Silbernitrat allmälig eine Broncefärbung der Haut, indem sich in der Epidermis an den Stellen, welche vom Lichte getroffen werden, metallisches Silber ablagert.

Leitet man durch eine verdünnte, neutrale Lösung von salpetersaurem Silber einen langsamen Strom reinen Wasserstoffgases, so findet ebenfalls allmälig eine Abscheidung von metallischem Silber statt. Auch Arsenwasserstoff (s. S. 291), Phosphorwasserstoff (s. S. 587 und 588), Antimonwasserstoff (s. S. 291) und Kohlenwasserstoffe (s. zweiten organ. Theil) wirken zersetzend auf neutrale salpetersaure Silberlösung ein.

Chlorwasser scheidet aus Silbernitratlösung Chlorsilber aus, unter gleichzeitiger Bildung von unterchlorigsaurem Silber; letzteres zerfällt jedoch leicht in Chlorsilber und chlorsaures Silber. Jodtinctur fällt aus salpetersaurer Silberlösung ein Gemisch aus Jodsilber und jodsaurem Silber.

Die heisse, concentrirte Silbernitratlösung löst etwas Chlorsilber; in noch grösserer Menge nimmt sie Brom-, Jod- und Cyansilber auf. Aus diesen Lösungen krystallisiren beim Erkalten die Doppelverbindungen: $AgNO^3 + AgCl$; $AgNO^3 + AgBr$; $AgNO^3 + AgJ$ und $AgNO^3 + 2\,AgCN$ in farblosen Nadeln, die durch Wasser unter Abscheidung von Chlor-, Brom-, Jod- und Cyansilber zerlegt werden.

Das trockne salpetersaure Silber absorbirt begierig gasförmiges Ammoniak und bildet damit eine weisse, in Wasser lösliche Masse von der Zusammensetzung $AgNO^3 + 3\,NH^3$. Eine Verbindung von der Zusammensetzung $AgNO^3 + 2\,NH^3$ scheidet sich in rhombischen Krystallen aus, wenn man eine mit Ammoniak gesättigte, wässerige Silbernitratlösung verdunsten lässt.

Bezüglich des weiteren Verhaltens des Silbernitrats gegen Agentien vgl. das allgemeine Verhalten löslicher Silberverbindungen S. 810 u. f.

Das salpetersaure Silber findet ausser zu arzneilichen Zwecken besonders eine Anwendung in der Photographie und in der analytischen Chemie.

Wegen der leichten Reduction, welche das salpetersaure Silber durch organische Substanzen, namentlich im Lichte, erleidet, bewahre man dasselbe in gut gereinigten, geschwärzten Gefässen, ohne jede Einhüllung mit organischen Stoffen, auf.

Prüfung. Das zum arzneilichen Gebrauche benutzte salpetersaure Silber sei von vollkommen weisser Farbe. Ein grau oder grauschwarz gefärbtes Präparat werde verworfen. Dasselbe sei ferner vollkommen trocken und erleide, geschützt vor Staub, beim Liegen an der Luft und am Lichte keine Veränderung (vgl. oben).

Die Reinheit des Silbernitrats, sei es im krystallisirten oder im geschmolzenen Zustande, ergiebt sich weiter durch folgende Kennzeichen:

1) Das salpetersaure Silber löse sich in reinem, destillirtem Wasser im Verhältnisse von 1 : 10 zu einer klaren, farblosen und neutral reagirenden Flüssigkeit vollständig auf. Eine hierbei auftretende Trübung weist auf einen Gehalt an Chlorsilber hin; eine saure Reaction rührt von freier Salpetersäure her; eine alkalische Reaction wird durch Silberoxyd hervorgerufen.

2) In 5 Thln. Salmiakgeist löse sich das Silbernitrat klar und farblos auf. Eine Trübung weist auf die Anwesenheit von Blei oder Wismuth hin; eine Blaufärbung rührt von einem Gehalte an Kupfer her.

3) In 20 Thln. Alkohol von 90 bis 91 Proc. sei das salpetersaure Silber vollständig löslich: salpetersaures Kalium.

4) Die im Verhältnisse von 1 : 10 bereitete, wässerige Auflösung des Silbernitrats werde durch Zusatz von überschüssiger Salzsäure von Silber befreit und alsdann filtrirt. Die so erzielte Flüssigkeit hinterlasse beim Verdunsten keinen Rückstand: salpetersaures Kalium etc. —, noch werde sie durch Schwefelwasserstoff oder durch Zusatz von Schwefelammonium irgendwie verändert: fremde Metalle.

5) Um das salpetersaure Silber auf salpetrigsaures Silber zu prüfen, eine Verunreinigung, welche namentlich die Anwendung zu photographischen Zwecken oft beeinträchtigt, scheide man aus der verdünnten, wässerigen Lösung des-

selben (1 : 50) das Silber mittelst Salzsäure aus, filtrire das abgeschiedene Chlorsilber schnell ab und prüfe das Filtrat mit Jodkaliumstärkekleister (s. S. 246). Ein beträchtlicher Gehalt des Silbernitrats an salpetrigsaurem Silber macht sich schon bemerkbar durch die leichte Reduction, welche das Präparat am Lichte erleidet und durch die unvollständige Löslichkeit desselben in Wasser.

Argentum nitricum cum kali nitrico.

Um dem in Stangen gegossenen salpetersauren Silber eine grössere Festigkeit zu verleihen und dasselbe so für chirurgische Zwecke brauchbarer zu machen, schmilzt man es mit etwas salpetersaurem Kalium zusammen. Ein Zusatz von 3 bis 5 Proc. Salpeter erfüllt diesen Zweck vollständig.

Die Pharm. germ. lässt hierzu ein Gemisch aus 1 Thl. salpetersauren Silbers und 2 Thln. salpetersauren Kaliums zur Anwendung bringen. Beide Salze sind zunächst innig zu mischen, alsdann zu schmelzen und die geschmolzene Masse schliesslich schnell in Stangen auszugiessen.

Das Präparat enthält meist kleinere oder grössere Mengen von salpetrigsaurem Kalium, je nachdem das Gemisch kürzere oder längere Zeit geschmolzen wurde.

Die Bestimmung des Silbergehaltes in dem *Argentum nitricum cum kali nitrico* kann auf gewichtsanalytischem und auf maassanalytischem Wege zur Ausführung gebracht werden (s. S. 812 und 813).

100 Thle. des nach obigen Mengenverhältnissen bereiteten Präparates müssen bei der gewichtsanalytischen Bestimmung nahezu 28 Thle. Chlorsilber: $AgCl$, liefern.

Phosphorsaures Silber, *Argentum phosphoricum*: Ag^3PO^4, entsteht als ein gelber, amorpher, in Wasser unlöslicher, in Salpetersäure und in Ammoniak löslicher Niederschlag, wenn man zu der Lösung von dreibasisch oder von zweibasisch phosphorsaurem Natrium salpetersaure Silberlösung setzt. In wässeriger Phosphorsäure ist das gelbe phosphorsaure Silber löslich. Die Lösung enthält das Salz: Ag^2HPO^4.

Arsenigsaures Silber: Ag^3AsO^3, entsteht als ein gelber, arsensaures Silber: Ag^3AsO^4 als ein rothbrauner Niederschlag, wenn man salpetersaure Silberlösung mit arsenigsaurem, bezüglich arsensaurem Alkali versetzt. In Ammoniak und in Salpetersäure sind beide Niederschläge leicht löslich (vgl. S. 280 und 291).

Kohlensaures Silber, *Argentum carbonicum*, Ag^2CO^3, bildet ein blass gelbes, amorphes, in Wasser unlösliches, in Salpetersäure und in Ammoniak lösliches Pulver, welches sich am Lichte schwärzt und bei 200^0 schon in Silberoxyd und Kohlensäureanhydrid zerfällt. Dasselbe wird erhalten durch Zusatz von kohlensaurem Natrium zu salpetersaurer Silberlösung bis zur schwach alkalischen Reaction und Auswaschen des dadurch entstandenen Niederschlages.

Schwefelverbindungen des Silbers.

Es ist nur eine Verbindung des Silbers mit dem Schwefel bekannt, welche in ihrer Zusammensetzung dem Silberoxyde entspricht.

Schwefelsilber: Ag^2S, findet sich im Mineralreiche als Silberglanz oder Glaserz in glänzenden, grauschwarzen oder bleigrauen Krystallen des regulären Systems.

Künstlich wird dasselbe als bleigraue, krystallinische Masse durch Zusammenschmelzen von Silber und Schwefel erhalten. Bei der Fällung der löslichen Silbersalze mittelst Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium resultirt das Schwefelsilber als ein amorpher, schwarzer Niederschlag.

Das metallische Silber wird durch Schwefelwasserstoff, bei Gegenwart von Luft, ebenfalls in schwarzes Schwefelsilber verwandelt, wogegen es bei Luftabschluss davon nicht verändert wird.

In Wasser, Ammoniak und Schwefelammonium ist das Schwefelsilber unlöslich; heisse Salpetersäure löst es langsam zu salpetersaurem Silber auf.

Das Schwefelsilber vereinigt sich mit anderen Schwefelmetallen zu Verbindungen, die sich zum Theil als wichtige Silbererze im Mineralreiche finden (vgl. S. 804).

Gold, Au.

Atomgewicht 196,7, ein- und dreiwerthig.

Geschichtliches. Das Gold — *Aurum* — ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt. Wegen seiner Seltenheit, seiner schön gelben Farbe und seiner Beständigkeit an der Luft fand das Gold schon frühzeitig Verwendung zur Herstellung von Schmuckgegenständen, Geräthen, Münzen etc.

Während des Mittelalters wurde die künstliche Darstellung des Goldes vergeblich von den Alchemisten angestrebt. Letztere bezeichneten dasselbe als *Sol*, indem sie dieses glänzende Metall der Sonne widmeten.

Vorkommen. Das Gold kommt in der Natur in grosser Verbreitung vor, aber nirgends findet es sich in grösseren Massen angehäuft.

Gewöhnlich kommt das Gold im gediegenen Zustande vor, selten findet es sich in Verbindung mit Tellur und in Verbindung mit Quecksilber. Tellurverbindungen des Goldes sind enthalten in dem Schrifterz (Gold, Silber, Tellur), in dem Calaverit (Gold, Tellur), in dem Blättererz (Gold, Blei, Tellur, Schwefel), in dem Weisstellur (Gold, Silber, Blei, Tellur) etc. Eine Verbindung des Quecksilbers mit Gold findet sich in dem Goldamalgam.

Das im Mineralreiche vorkommende gediegene Gold ist nie rein, sondern stets mehr oder minder legirt mit Silber. Häufig enthält dasselbe auch kleine Mengen von Kupfer und Eisen, zuweilen auch Platin,

Palladium, Rhodium und andere Platinmetalle. Gold, welches mehr als 36 Procent Silber enthält, wird als Electrum bezeichnet.

Das gediegene Gold findet sich theils auf seiner ursprünglichen Lagerstätte, d. h. auf Gängen, Lagern oder eingesprengt im Gestein, wie z. B. im Quarz, im Grünstein, im Glimmerschiefer, im Gneiss etc. — Berggold —, theils auf secundärer Lagerstätte, d. h. in den Ablagerungen, welche sich aus den zertrümmerten Gesteinsmassen im Laufe der Zeit gebildet haben. Zu letzteren Vorkommnissen zählt das Vorkommen des Goldes in einzelnen Alluvialschichten, im Goldseifengebirge und in anderen jüngeren Formationen, sowie das in dem Sande der meisten Flüsse — Waschgold.

Das gediegene Gold findet sich in Schuppen, in Blättern, in haar-, draht-, baum- oder moosförmigen Massen, oder in kleineren oder grösseren Körnern von mehr oder minder krystallinischer Beschaffenheit. Zuweilen findet es sich auch eingesprengt in Gestalt mikroskopischer Theilchen, selten jedoch kommt es in grösseren Klumpen oder in schweren, zusammenhängenden Massen vor.

In vielen Schwefelmetallen, z. B. im Schwefelkies, im Kupferkies, im Bleiglanz, in der Zinkblende, im Arsenkies, in den meisten Silbererzen etc. kommen ebenfalls kleine Mengen von Gold vor. Auch im Meerwasser sind Spuren von Gold nachgewiesen worden.

Die goldreichsten Länder Europas sind Ungarn und Siebenbürgen. Ungleich grössere Mengen Goldes als in Europa werden im Ural, in Sibirien, in Ostindien, in Abessinien, in Südafrika, in Californien, in Mexiko, in Neu-Schottland, in Venezuela, in Brasilien, auf Neu-Seeland, in Australien gewonnen.

Gewinnung. Die grösste Menge des circulirenden Goldes wird aus dem goldhaltigen Sande oder der goldhaltigen Erde auf mechanischem Wege gewonnen. Das zu diesem Zwecke angewendete Verfahren besteht in einem Schlämmprocesse, bei welchem die goldhaltigen Materialien mit Wasser derartig behandelt werden, dass die specifisch leichteren Theile, wie Sand und Erde, weggespült werden, das specifisch schwere Gold dagegen zurückbleibt.

Das auf diese Weise gewonnene Gold ist nicht rein, sondern enthält ausser Silber noch kleinere oder grössere Beimengungen von Sand, Magneteisen, Titaneisen, zuweilen auch von Platin und von Osmium-Iridium. Um das Waschgold zu reinigen, schmilzt man es in Tiegeln mit Borax oder mit anderen Flussmitteln zusammen, und führt so die unedlen Metalle und den Sand in die Schlacke über, während die edlen Metalle sich mit dem Golde legiren. An Stelle dieses Reinigungsverfahrens, welches stets ein platinhaltiges Gold liefert, behandelt man häufig das Waschgold mit Quecksilber und unterwirft das hierbei resultirende silberhaltige, aber platinfreie Amalgam der Destillation, oder man zieht das Gold mit Königswasser aus, und scheidet es aus dieser Lösung mittelst Eisenvitriol ab (vgl. unten).

Um das Gold aus goldhaltigen Gesteinen, in welche es eingesprengt oder eingewachsen ist, zu gewinnen, führt man dasselbe zunächst in ein feines Pulver über und unterwirft entweder letzteres ebenfalls einem Schlämmprocesse, oder man extrahirt daraus das Gold mittelst Quecksilber. Das in letzterem

Falle erhaltene Goldamalgam wird durch Auspressen von überschüssigem Quecksilber befreit und alsdann in eisernen Retorten der Destillation unterworfen. Das hierbei zurückbleibende Gold wird hierauf geschmolzen und in Formen gegossen.

Aus goldhaltigen Eisenkiesen und aus anderen goldarmen Mineralien gewinnt man das Gold, nach dem Rösten, durch Ausziehen mit Chlorwasser. Hierin löst sich das Gold als Goldchlorid auf und kann dasselbe aus dieser Lösung durch Eisenvitriol abgeschieden werden. In einer ähnlichen Weise hat man auch versucht, die Rückstände der Arsenfabrikation (Abbrände des Arsenkieses) auf Gold zu verarbeiten.

Wie bereits oben erwähnt, ist das gediegene Gold stets silberhaltig, umgekehrt enthält das aus den Silbererzen gewonnene Silber meist kleine Mengen von Gold. Man pflegt daher sowohl das Gold, als auch das Silber einer weiteren Scheidung zu unterwerfen, um aus ersterem das Silber, aus letzterem das Gold abzuscheiden. Zu diesem Zwecke behandelt man das goldhaltige Silber mit concentrirter Salpetersäure oder mit siedender concentrirter Schwefelsäure. Hierbei bleibt das Gold ungelöst, dagegen geht das Silber und die überwiegende Mehrzahl der sonst noch beigemengten Metalle in Lösung.

Die Scheidung mittelst Salpetersäure bezeichnet man als Quartation oder als Quartscheidung, weil man früher annahm, es müsse zur vollständigen Scheidung der Silbergehalt das Dreifache des Goldgehaltes betragen. Es genügt jedoch schon die doppelte Menge Silber, um bei Anwendung einer Salpetersäure vom specif. Gewichte 1,320 und bei hinreichendem Kochen eine vollständige Scheidung des Goldes vom Silber herbeizuführen.

Um die Goldscheidung mittelst Schwefelsäure — durch Affinirung oder den Affinirungsprocess — auszuführen, ist es erforderlich, dass der Goldgehalt der zu scheidenden Legirung 25 Proc. und der Kupfergehalt 10 Proc. nicht übersteigt. Silberarme und kupferreiche Legirungen müssen deshalb erst mit der erforderlichen Menge Silbers zusammen geschmolzen werden, ehe sie durch Affinirung geschieden werden können. Zur Scheidung kocht man die granulirte Legirung in Gefässen von Gusseisen oder von Porcellan mit concentrirter Schwefelsäure vom specif. Gewichte 1,840 so lange, bis die Lösung des Kupfers und Silbers in Gestalt von schwefelsauren Salzen vollendet ist. Nachdem das ungelöste Gold sich bei ruhigem Stehen aus der etwas verdünnten, heissen Lösung abgesetzt hat, zieht man die darüberstehende klare Flüssigkeit ab, kocht das ausgeschiedene Gold nochmals mit Schwefelsäure aus, um es schliesslich nach dem Auswaschen und Trocknen durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Natrium weiter zu reinigen.

Das auf diese Weise gewonnene Gold enthält meist noch $^2/_{1000}$ bis $^3/_{1000}$ an fremden Metallen (Silber und Platin). Um das Gold auch hiervon zu befreien, löst man dasselbe in Königswasser, fällt es aus dieser Lösung durch Eisenchlorür, und schmilzt es schliesslich mit etwas Borax und Salpeter (siehe unten).

Um aus dem schwefelsauren Silber, welches bei der Affinirung neben schwefelsaurem Kupfer in grossen Mengen erhalten wird, wieder metallisches Silber zu gewinnen, lässt man die schwefelsaure Silberlösung unter Zusatz von etwas Wasser auskrystallisiren, und reducirt alsdann die ausgeschiedenen Krystalle von Silbersulfat mittelst metallischem Eisen. Zu diesem Behufe werden die Krystalle mit Wasser angerührt und der Masse alsdann allmälig Eisen zugesetzt, so dass alles Silber gefällt wird, das noch beigemengte Kupfer aber in Lösung bleibt. Die in dem Eisen enthaltenen Verunreinigungen gehen beim Schmelzen des derartig reducirten Silbers in die Schlacke über.

Ist das zu scheidende Gold sehr arm an Silber, so kann das Gold auch durch Behandeln mit Königswasser in Lösung gebracht und aus dieser Lösung dann durch Eisenchlorür metallisch abgeschieden werden. Bei dieser Scheidungsmethode bleibt das Silber als Chlorsilber ungelöst.

Um reines Gold, behufs Darstellung von Goldpräparaten, aus kupferhaltigem Golde (Münzen, Schmuckgegenständen etc.) zu gewinnen, löse man 1 Thl. desselben bei mässiger Wärme in 4 Thln. Königswasser (aus 3 Thln. reiner Salzsäure von 25 Proc. HCl und 1 Thl. reiner Salpetersäure von 30 Proc. HNO^3 bereitet) auf und dampfe die auf diese Weise erzielte Lösung von Goldchlorid zur Verjagung des Säureüberschusses im Wasserbade bis zur Syrupsconsistenz ein. Der Rückstand werde alsdann in der 20 fachen Menge Wassers gelöst, die gelbe Lösung von dem etwa ausgeschiedenen Chlorsilber abfiltrirt und hierauf mit einem Ueberschusse von salzsäurehaltiger Eisenchlorürlösung versetzt (10 bis 12 Thle. *Liquor ferri chlorati* vom specif. Gewicht 1,226 bis 1,230, 5 bis 6 Thle. reine Salzsäure, 20 Thle. Wasser):

$$2\,AuCl^3 + 6\,FeCl^2 = 2\,Au + 3\,Fe^2Cl^6$$

Goldchlorid Eisenchlorür Gold Eisenchlorid

Das Eisenchlorür wird hierbei in Eisenchlorid verwandelt, welches mit dem vorhandenen Kupfer, Blei etc. in Lösung bleibt, während das Gold sich metallisch in Gestalt eines braunen Pulvers abscheidet. Findet bei mässiger Erwärmung keine Vermehrung des braunen Goldniederschlages statt, so lasse man denselben absetzen, wasche ihn alsdann wiederholt durch Decantiren aus und erhitze ihn schliesslich einige Zeit mit verdünnter Salzsäure, um Spuren von Chlorblei, welche etwa mit dem Golde gefällt sein könnten, zu entfernen. Nach dem sorgfältigen Auswaschen werde das fein vertheilte Gold getrocknet.

Ist das zu verarbeitende Gold frei von Blei, so kann die Abscheidung desselben aus der in obiger Weise bereiteten Lösung von Goldchlorid auch mittelst Eisenvitriol oder durch Kochen mit Oxalsäurelösung bewirkt werden:

$$2\,AuCl^3 + 6\,FeSO^4 = 2\,Au + 2\,[Fe^2(SO^4)^3] + Fe^2Cl^6$$

Goldchlorid Schwefelsaures Eisenoxydul Gold Schwefelsaures Eisenoxyd Eisenchlorid

$$2\,AuCl^3 + 3\,C^2H^2O^4 = 2\,Au + 6\,CO^2 + 6\,HCl$$

Goldchlorid Oxalsäure Gold Kohlensäureanhydrid Chlorwasserstoff

Um das nach der einen oder anderen Methode abgeschiedene fein vertheilte Gold in zusammenhängenden Zustand überzuführen, schmelze man dasselbe in einem unglasirten Porcellantiegel oder in einem Chamottetiegel, unter Zusatz von 5 Proc. entwässertem Borax und ½ Proc. Salpeter.

Eigenschaften. Das Gold ist im compacten Zustande ein charakteristisch gelbes Metall von ausgezeichnetem Glanze und einem hohen Grade von Politurfähigkeit. Im fein vertheilten Zustande bildet das Gold ein braunes Pulver.

Das natürlich vorkommende Gold findet sich zuweilen in kleinen, würfelförmigen oder octaëdrischen Krystallen des regulären Systems, welche oft zu haar- oder moosförmigen Gebilden zusammengefügt sind. In der gleichen Krystallform wird das Gold erhalten durch langsames Abkühlen des geschmolzenen Metalles, oder durch Fällung einer concentrirten Goldchloridlösung mittelst Eisenvitriol oder mittelst Oxalsäure.

Das specif. Gewicht des Goldes schwankt, je nach Bearbeitung desselben, zwischen 19,26 und 19,55. Bei etwa 1240° schmilzt das Gold zu einer blau-grünen Flüssigkeit. Erst bei den intensivsten Hitzegraden, z. B. beim Entladen einer starken elektrischen Batterie durch feinen Golddraht, ebenso im Knallgasgebläse, findet eine Verflüchtigung desselben statt.

Das Gold ist ein ziemlich weiches Metall, weicher noch als das Silber. Trotzdem besitzt es eine bedeutende Festigkeit. Von allen Metallen hat das Gold die grösste Dehnbarkeit, vermöge derer es sich zu den dünnsten Blättchen (von weniger als 0,0001 mm Dicke) ausschlagen (Blattgold) und zu den feinsten Drähten (2000 m = 1 g) ausziehen lässt. Das Blattgold lässt das Licht mit blaugrüner Farbe durch.

Das Gold wird bei keiner Temperatur von Luft, von Sauerstoff und von Wasser angegriffen. Auch von Salzsäure, von Salpetersäure, von Schwefelsäure, sowie von allen einfachen Säuren, mit Ausnahme der Selensäure, wird das Gold nicht verändert, dagegen wird es von Königswasser und von Gemischen, welche freies Chlor entwickeln, leicht gelöst. Von freiem Brom wird das Gold mit gleicher Heftigkeit wie von freiem Chlor angegriffen. Weniger heftig wirkt das Jod darauf ein. Schmelzende Aetzalkalien und schmelzender Salpeter greifen das Gold ebenfalls an.

In seinen Verbindungen tritt das Gold ein- und dreiwerthig auf. Als einwerthiges Element fungirt es in den Oxydul- oder Auroverbindungen, als dreiwerthiges in den Oxyd- oder Auriverbindungen.

Die Verbindungen des Goldes sind der Mehrzahl nach gelb oder braun gefärbt. Die in Wasser löslichen Goldsalze besitzen meist einen bitteren, widrig-metallischen Geschmack. Sie wirken sämmtlich als Gifte. Viele der Goldverbindungen erleiden schon durch die Einwirkung des Lichtes, unter Abscheidung von Metall, eine Zersetzung.

Auf der Haut, auf Leinwand, Wolle und anderen organischen Substanzen verursachen die löslichen Goldverbindungen, namentlich im Lichte, eine Rothfärbung — Goldflecke — (siehe unter Goldchlorid-Chlorwasserstoff).

Derartige Goldflecke verschwinden nicht bei der Behandlung mit Salzsäure, Salpetersäure oder Schwefelsäure. Chlorwasser und eine concentrirte Lösung von Cyankalium entfernt dieselben allmälig.

Um derartige Flecken weiter als solche zu charakterisiren, schneide man dieselben aus, behandle sie mit erwärmtem Königswasser und verdampfe die so erzielte Lösung, nach der Filtration, im Wasserbade zur Trockne. Nach dem Aufweichen mit wenig Wasser werde alsdann der Verdampfungsrückstand mit zinnchloridhaltiger Zinnchlorürlösung auf Gold geprüft (s. unter Goldchlorid-Chlorwasserstoff).

Erkennung. Alle Goldverbindungen liefern beim Schmelzen mit Soda oder mit Borax auf der Kohle gelbe, ductile Flitter von metallischem Golde, welche nach dem Lösen in Königswasser das unter Goldchlorid angegebene Verhalten gegen Reagentien zeigen.

Um ächtes Gold oder eine ächte Vergoldung von goldähnlichen Metallen zu unterscheiden, betupfe man den fraglichen Gegenstand mit einer verdünnten Lösung von Kupferchlorid oder von salpetersaurem Silber. Aechtes Gold erleidet weder durch die eine, noch durch die andere Lösung eine Veränderung, wogegen Goldimitationen durch Kupferchloridlösung schwarz, durch Silbernitratlösung grau gefärbt werden.

Um zu entscheiden, ob eine Münze oder ein Schmuckgegenstand aus massivem Golde besteht, oder ob derselbe nur vergoldet ist, bestimme man das specif. Gewicht des fraglichen Objectes, wie S. 10 und 11 beschrieben ist. Das specif. Gewicht des zu Münzen verarbeiteten Goldes schwankt zwischen 18,0 und 19,0. Das specif. Gewicht der Goldlegirungen, welche zu Schmuckgegenständen und Geräthen verarbeitet werden, nähert sich dem des Münzgoldes um so mehr, je reicher dieselben an Gold sind.

Die quantitative Bestimmung des Goldes geschieht in Gestalt von Metall, welches man zu diesem Zwecke aus den betreffenden Lösungen mittelst Eisenvitriol oder Oxalsäure abscheidet.

Anwendung. Das reine Gold findet im compacten Zustande Verwendung zur Herstellung von Blattgold, von Golddraht, von Goldsalzen, sowie bei der galvanischen Vergoldung. Im fein vertheilten Zustande (durch Fällung einer kalten, verdünnten Goldchloridlösung mit Eisenvitriol bereitet) wird dasselbe benutzt zum Decoriren von Thonwaaren und zum Vergolden, besonders von Glas und Porcellan. Auch als Arzneimittel hat das fein vertheilte Gold zeitweilig, unter dem Namen *Aurum praecipitatum s. divisum*, eine Anwendung gefunden.

Bei weitem ausgedehnter, als die Verwendung des reinen Goldes, ist die des legirten Metalles. Das reine Gold wird wegen seiner Weichheit nicht verarbeitet, da es sich beim Gebrauche zu leicht abnutzen würde. Das zur Herstellung von Münzen, Geräthen und Schmuckgegenständen benutzte Gold wird deshalb stets mit Kupfer oder mit Silber, oder mit beiden Metallen zugleich, legirt. Hierdurch erlangt das Metall eine grössere Härte, wird leichter schmelzbar und ist in Folge dessen leichter zu bearbeiten.

Ein Zusatz von Kupfer verleiht dem Golde eine röthliche Farbe, man bezeichnet daher eine derartige Legirung als rothe Karatirung. Die Legirungen des Goldes mit Silber besitzen eine hellere Farbe als das reine Gold; sie werden weisse Karatirung genannt. Die gemischte Karatirung enthält Gold, Kupfer und Silber; je nach dem Verhältniss der Bestandtheile besitzt sie eine mehr gelbe, röthliche oder weissliche Farbe.

Der Gehalt der Legirungen an reinem Golde — Feingehalt — wurde früher und zum Theil auch jetzt noch nach Karat und Grän bestimmt, indem man 1 Mark = $\frac{1}{2}$ Pfund in 24 Karat und den Karat in 12 Grän eintheilte. Unter 14karätigem Golde versteht man daher ein solches,

welches auf 14 Karat Gold 10 Karat Kupfer oder Silber enthält. Gegenwärtig wird der Feingehalt des Goldes, ähnlich wie der des Silbers, in Tausendteln angegeben.

Der Feingehalt der Goldlegirungen ist ebenso wie der des Silbers in den verschiedenen Ländern gesetzlich normirt. Zu Schmuckgegenständen wird in Deutschland meist ein 14karätiges Gold verarbeitet, entsprechend einem Feingehalte von 0,583. Von den Goldmünzen sind die Ducaten am goldreichsten. Die holländischen Ducaten haben einen Feingehalt von 23 Karat 9 Grän oder von 0,9895, die österreichischen von 23 Karat 6,5 Grän oder von 0,9809. Beide Münzsorten bestehen nur aus Gold und Silber, während andere Goldmünzen zugleich Kupfer enthalten.

Die deutschen, österreichischen und amerikanischen Goldmünzen, sowie die des lateinischen Münzvereins (Frankreich, Italien, Belgien, Schweiz, Spanien, Portugal) enthalten einen Feingehalt von 21 Karat $7^1/_5$ Grän oder von 0,900. Die englischen Goldmünzen dagegen sind 22karätig oder ihr Feingehalt beträgt 0,9166.

Rothkarätige Schmuckgegenstände überzieht man häufig mit einer dünnen Schicht reinen Goldes, indem man sie schwach galvanisch vergoldet, oder indem man sie mit einer Lösung von Salpeter und Kochsalz in verdünnter Salzsäure kocht.

Um den Feingehalt einer Goldlegirung annähernd zu bestimmen, bedienen sich die Goldarbeiter des Probirsteines und der Probirnadeln. Zu diesem Zwecke macht man mit dem zu prüfenden Objecte einen Strich auf dem Porbirsteine (Basalt, Kieselschiefer) und ebenso mit den Probirnadeln, welche aus Legirungen desselben Metalles von bekanntem Feingehalte gefertigt sind. Aus der Aehnlichkeit der Farbe der Striche und aus dem Verschwinden oder Unverändertbleiben derselben beim Betupfen mit verdünntem Königswasser (Salpetersäure vom specif. Gewicht 1,34, die mit 2 Proc. Salzsäure versetzt ist) zieht man einen Schluss auf den Goldgehalt der Legirung.

Genauer geschieht die Bestimmung des Feingehaltes durch Cupellation (s. S. 815), oder durch Lösen der Legirung in Königswasser, Abscheiden des Goldes durch Eisenchlorür und Wägen desselben nach dem Auswaschen, Trocknen und Glühen (vgl. S. 835).

Die Cupellation des legirten Goldes geschieht in der Weise, dass man eine genau gewogene Menge desselben mit reinem Blei und so viel Silber versetzt, dass die Menge des letzteren ungefähr dreimal so viel beträgt als die des wahrscheinlich vorhandenen Goldes. Nach der Oxydation des Bleies resultirt auf diese Weise eine Silbergoldlegirung, welche nach dem Auswalzen zu einem dünnen Bleche mit Salpetersäure gekocht wird, um schliesslich das hierbei ungelöst bleibende Gold, nach dem Auswaschen, Trocknen und Glühen, zur Wägung zu bringen.

Vergoldung.

Die Methoden, deren man sich bedient, um unedle Metalle mit einer dünnen Schicht reinen Goldes zu überziehen, sind ähnlich denen der Versilberung. Die Vergoldung geschieht:

a) Durch Auftragen von Blattglod (Goldplattirung), entsprechend der Silberplattirung (s. S. 816).

b) Durch Feuervergoldung, indem man die zu vergoldenden, gut gereinigten Gegenstände mit Goldamalgam einreibt, und alsdann das Quecksilber durch Erhitzen verflüchtigt.

c) Auf nassem Wege. Die zu vergoldenden Gegenstände werden in verdünnte Goldchloridlösung eingetaucht oder mit einer verdünnten Lösung von Goldchlorid und kohlensaurem Natrium gekocht.

Zur Vergoldung von Stahl und Eisen dient eine Lösung von Goldchlorid in Aether, welche auf das Metall aufgestrichen wird.

d) Galvanische Vergoldung. Die älteren Methoden der Vergoldung sind fast vollständig durch die galvanische Vergoldung verdrängt worden. Dieselbe gelangt in einer ähnlichen Weise zur Ausführung, wie die galvanische Versilberung (s. S. 816). Als Vergoldungsflüssigkeit dient eine Lösung von Cyangold-Cyankalium (10 g Goldchlorid, 100 g Cyankalium, 1000 g destillirtes Wasser), als positiver Pol findet eine Goldplatte Verwendung.

Gegenstände aus Kupfer oder Messing lassen sich im gut gereinigten Zustande auch durch einfaches Eintauchen in eine kochende Lösung von Cyangold-Cyankalium vergolden. Gegenstände aus Silber müssen zu diesem Zwecke vor dem Eintauchen noch mit einem Zink- oder Kupferdrahte in Berührung gebracht werden.

Zur Vergoldung von Glas bedient man sich einer mit Natronlauge versetzten Auflösung von Goldchlorid-Chlornatrium, welche man in das zu vergoldende Glasgefäss giesst, nachdem sie unmittelbar vorher mit einer reducirenden Mischung aus Traubenzucker, Wasser, Alkohol und Aldehyd, oder aus Alkohol und Aldehyd allein, gemischt ist.

Zur Vergoldung von Porcellan wird entweder gefälltes Gold oder fein vertheiltes Blattgold mit einem Flussmittel auf die zu vergoldenden Stellen aufgetragen und dies alsdann in einer Muffel eingebrannt, oder man verwendet eine Lösung von Schwefelgold oder Knallgold in Schwefelbalsam und brennt diese in die zu vergoldenden Gegenstände ein.

Blattgold.

Syn.: *Aurum foliatum.*

Zur Darstellung der zarten Goldblättchen, welche zum Vergolden von Bilderrahmen, von Buchbinderarbeiten, sowie bisweilen auch arzneilich verwendet werden, giesst man reines Gold zunächst in Stangen (Zaine), schlägt diese zu Platten aus und verwandelt letztere alsdann durch Walzen in dünne Bleche. Die Bleche werden hierauf zunächst durch Ausschlagen zwischen Pergamentblättern, schliesslich zwischen Goldschlägerhäutchen (der äusseren feinen Haut vom Blinddarme des Rindes) in jene zarten Blättchen verwandelt. Die fertigen Goldblättchen pflegen gewöhnlich in kleinen Büchern aus glattem Papier, welches mit etwas Bolus bestrichen ist, zum Versand zu kommen. Das ächte Blattgold besteht aus nahezu chemisch reinem Golde (das unächte Blattgold besteht aus einer Legirung von Kupfer und Zink).

Die Abfälle von der Fabrikation des ächten Blattgoldes liefern, mit Wasser oder mit verdünntem Honig zerrieben, die ächte Goldbronze, welche nach dem Anrühren mit etwas Gummischleim zum Malen und zur Goldschrift Verwendung findet (Muschelgold).

Prüfung. In Königswasser sei das Blattgold vollständig, oder doch nur mit Zurücklassung einer Spur von Chlorsilber löslich, dagegen werde es beim Erwärmen weder von Salzsäure, noch von Salpetersäure angegriffen. Die mit dem Blattgolde digerirte Salzsäure oder Salpetersäure werde daher auf Zusatz von überschüssigem Ammoniak weder gefärbt: Kupfer —, noch entstehe dadurch ein Niederschlag: Zinn, Blei etc. Ebensowenig bewirke Schwefelammonium in jener ammoniakalischen Flüssigkeit eine Fällung: Zink, Eisen.

Verbindungen des Goldes.

Haloidverbindungen.

Chlor und Brom verbinden sich mit dem Golde in je drei Verhältnissen zu Verbindungen von der Zusammensetzung: Auh, Auh^2, Auh^3 ($h = Cl, Br$), dagegen geht das Jod mit dem Golde nur zwei Verbindungen ein, nämlich: AuJ und AuJ^3.

Goldchlorür: $AuCl$ oder Au^2Cl^2 (Goldmonochlorid, Aurochlorür) wird als ein gelbliches Pulver erhalten durch vorsichtiges Erhitzen von Goldchlorid auf 185°. Wasser zerlegt dasselbe in Gold und in Goldchlorid.

Goldchlorid, $AuCl^3$.

(Au: 64,87, Cl: 35,13.)

Syn.: *Aurum chloratum*, *aurum muriaticum*, *aurum chloratum neutrale*, Goldtrichlorid, Aurichlorid, Chlorgold.

Geschichtliches. Die Löslichkeit des Goldes in Königswasser wurde bereits im 8. Jahrhundert von Geber beobachtet; auf die Krystallisirbarkeit einer derartigen Lösung machte jedoch erst Basilius Valentinus im 15. Jahrhundert aufmerksam.

Gasförmiges Chlor wirkt auf fein vertheiltes Gold schon bei gewöhnlicher Temperatur ein, unter Bildung von Golddichlorid: $AuCl^2$. Letzteres ist ein dunkelrother, leicht zerreiblicher, hygroskopischer Körper, welcher bei 250°, oder durch heisses Wasser in metallisches Gold und Goldchlorid zerfällt. Dampft man die filtrirte, braunrothe Lösung bis zur Salzhaut ein, so resultiren beim Erkalten dunkel orangefarbene, hygroskopische Krystalle von wasserhaltigem Goldchlorid: $AuCl^3$

$+ 2H^2O$. Beim Erhitzen auf 150⁰ geht das wasserhaltige Goldchlorid in die wasserfreie Verbindung: $AuCl^3$, über, eine dunkelbraune, krystallinische Masse, welche bei 185⁰, wie bereits erwähnt, in Goldchlorür und Gold zerfällt.

Das wasserfreie Goldchlorid wird ferner erhalten, wenn Blattgold im Chlorstrome auf 300⁰ erhitzt wird. In letzterem Falle sublimirt es in röthlichen Krystallen. Geschmolzenes Gold wird von gasförmigem Chlor nicht angegriffen.

Löst man metallisches Gold in Königswasser auf, so enthält die dabei resultirende Lösung zwar ebenfalls Goldchlorid, jedoch lässt sich letzteres im vollkommen säurefreien Zustande daraus nur schwierig erhalten, da beim Abdampfen die überschüssige Säure sich nicht vollständig verflüchtigt. Beim Verdampfen einer derartigen Goldlösung entsteht zunächst eine Verbindung des Goldchlorids mit Chlorwasserstoff: $AuCl^3 + HCl + 5H^2O$ (s. unten), die erst bei stärkerem Erhitzen, unter Entwickelung von Salzsäure und Chlor, in ein Gemenge von Goldchlorür und Goldchlorid zerfällt.

Das unter dem Namen Goldchlorid oder *Aurum chloratum* im Handel befindliche Präparat besteht meist nur aus Goldchlorid-Chlorwasserstoff. Um aus letzterer Verbindung ein nahezu säurefreies Goldchlorid zu bereiten, setze man das Erhitzen der Verbindung im Sandbade, unter stetem Umrühren, so lange fort, bis in Folge einer theilweisen Zersetzung des Goldchlorids in Goldchlorür und Chlor, eine Entwickelung von Chlor beginnt. Hierauf lasse man erkalten, löse die Masse in heissem Wasser auf, filtrire die Lösung und dampfe dieselbe im Wasserbade so weit ein, bis eine herausgenommene Probe sofort zu einer festen, rothbraunen Masse erstarrt.

Die erkaltete Masse werde in verschlossenen Gefässen aufbewahrt.

Da der Goldchlorid-Chlorwasserstoff gegen Agentien ein gleiches Verhalten zeigt wie das reine, säurefreie Goldchlorid, so pflegt für praktische Zwecke meist nur erstere Verbindung zur Verwendung zu kommen.

Das Goldchlorid verbindet sich mit Chlorwasserstoff, mit vielen Metallchloriden und mit den salzsauren Salzen organischer Basen (siehe zweiten organischen Theil) zu krystallisirbaren Doppelsalzen, welche zum Theil praktische Verwendung gefunden haben.

Goldchlorid-Chlorwasserstoff: $AuCl^3 + HCl + 5H^2O$.

(Au: 45,78, Cl: 33,05, H: 0,23, H^2O: 20,94) oder
($AuCl^3$: 70,56, HCl: 8,50, H^2O: 20,94).

Syn.: *Aurum chloratum acidum*, *aurum chloratum chlorhydricum*, Wasserstoffgoldchlorid, Wasserstoffaurichlorid, Aurichlorwasserstoff.

Der Goldchlorid-Chlorwasserstoff, welcher beim Auflösen von Gold in Königswasser und Eindampfen der Lösung entsteht, wird nicht selten

mit dem reinen Goldchlorid verwechselt und deshalb häufig, sowohl in fester Gestalt, als auch in wässeriger Lösung, irrthümlicher Weise als Goldchlorid oder als *Aurum chloratum* bezeichnet (vgl. oben).

Darstellung. 10 Thle. reines, metallisches Gold werden bei mässiger Wärme in 44 Thln. Königswasser (bestehend aus 11 Thln. Salpetersäure von 30 Proc. HNO^3, 33 Thln. Salzsäure von 25 Proc. HCl^3) gelöst, die Lösung filtrirt und im Wasserbade unter Umrühren so weit eingedampft, bis eine herausgenommene Probe beim Erkalten zu einer gelben, krystallinischen Masse erstarrt.

Alsdann werde die Lösung in einer durch frisch gebrannten Aetzkalk getrockneten Atmosphäre (unter einer Glasglocke) der Krystallisation überlassen. Letztere vollzieht sich sehr schnell und erstarrt meist schon nach kurzer Zeit die gesammte Lösung zu einer festen krystallinischen Masse. Die erstarrte Masse werde hierauf zerrieben und über Aetzkalk noch so lange getrocknet, bis sie ein trocknes Pulver von hellgelber Farbe bildet.

Beim langsamen Erkalten der bis zur beginnenden Salzhaut eingedampften Lösung über Aetzkalk bilden sich grosse, gelbe, tafelförmige Krystalle von der gleichen Zusammensetzung.

Goldchlorid-Chlorwasserstoff wird ebenfalls gebildet, wenn man die rothgelbe Lösung des reinen Goldchlorids mit Salzsäure versetzt. Die Lösung nimmt in Folge dessen eine rein gelbe Farbe an.

Eigenschaften. Der Goldchlorid-Chlorwasserstoff bildet nach obiger Bereitungsweise eine röthlich-gelbe, krystallinische Masse, oder hellgelbe, tafelförmige Krystalle, welche beide in ihrer Zusammensetzung der Formel: $AuCl^3 + HCl + 5 H^2O$, entsprechen. Wird das Eindampfen der Lösung des Goldchlorid-Chlorwasserstoffs so lange fortgesetzt, bis ein herausgenommener Tropfen sofort zu einer rothbraunen Masse erstarrt, so enthält das auf diese Weise erzielte Präparat einen geringeren Wassergehalt.

In Wasser, Alkohol und Aether ist der Goldchlorid-Chlorwasserstoff leicht löslich. Die Lösung besitzt gelbe Farbe und herben, bitteren, metallischen Geschmack. Dieselbe ist giftig und färbt die Haut, die Nägel und andere organische Stoffe am Lichte purpurroth. An der Luft zerfliesst der Goldchlorid-Chlorwasserstoff.

Beim Erhitzen schmilzt das Salz und erleidet allmälig eine Zersetzung, indem Salzsäure und Chlor entweichen und ein Gemenge aus Goldchlorür und Goldchlorid zurückbleibt.

Der Goldchlorid-Chlorwasserstoff findet eine Anwendung in der Photographie, zur Herstellung von Vergoldungsflüssigkeiten, sowie als Reagens auf Alkaloide (s. zweiten organ. Theil). Der Goldchlorid-Chlorwasserstoff werde in wohl verschlossenen Gefässen, geschützt vor Licht, aufbewahrt.

Prüfung. Die Reinheit des Goldchlorids und des Goldchlorid-Chlorwasserstoffs ergiebt sich durch die trockne Beschaffenheit der Präparate, die vollständige Löslichkeit in Wasser, Alkohol und Aether und den richtigen Goldgehalt derselben. Ueber die Bestimmung des letzteren s. unter dem officinellen

Goldchlorid-Chlornatrium. Reines Goldchlorid: $AuCl^3$, enthält 64,87 Proc. Gold, reiner Goldchlorid-Chlorwasserstoff: $AuCl^3 + HCl + 5H^2O$, 45,78 Proc. Gold (s. oben).

Um sich von der Abwesenheit des Kupfers und anderer fremder Metalle zu überzeugen, scheide man aus einer Probe der Präparate das Gold durch Kochen mit Oxalsäurelösung ab, und prüfe die filtrirte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff und mit Schwefelammonium.

Beim Verdunsten und schwachen Glühen hinterlasse die von Gold befreite Lösung keinen Rückstand: Chlornatrium etc.

Die wässerige Lösung des Goldchlorids, sowie die des Goldchlorid-Chlorwasserstoffs zeigen folgende Reactionen: Schwefelwasserstoff scheidet aus der kalten Lösung alles Gold in Gestalt von schwarz-braunem Schwefelgold ab, unlöslich in Salpetersäure und in farblosem Schwefelammonium, löslich in Königswasser, Cyankalium und in gelbem Schwefelammonium. In heisser Lösung wird das Goldchlorid durch Schwefelwasserstoff zu Metall reducirt.

Schwefelammonium fällt aus Goldlösung braunschwarzes Schwefelgold, welches sich in einem Ueberschusse des Fällungsmittels beim Erwärmen wieder löst, sobald letzteres durch einen Gehalt an Polysulfid gelb gefärbt ist.

Aetzende Alkalien erzeugen einen röthlich-gelben, im Ueberschusse des Fällungsmittels leicht löslichen Niederschlag. Gebrannte Magnesia scheidet braunes Goldoxyd-Magnesium (Magnesiumaurat) ab.

Kohlensaure Alkalien bewirken in der Kälte keine Fällung, erst in der Siedehitze findet eine Abscheidung von röthlich-gelbem Goldhydroxyd statt.

Ammoniakflüssigkeit und kohlensaures Ammonium fällen braungelbes Knallgold.

Die meisten unedlen Metalle, ebenso Quecksilber, Silber, Platin und Palladium scheiden aus Goldlösung das Gold theils als braunes Pulver, theils als glänzenden Ueberzug ab. Eine gleiche Abscheidung bewirken reducirende Agentien, wie z. B. Eisenvitriol, Eisenchlorür, Kupferchlorür, Antimonchlorür, arsenige Säure, schweflige Säure, phosphorige Säure, Arsenwasserstoff, Antimonwasserstoff, Phosphorwasserstoff, Stickoxyd etc. Auch viele organische Verbindungen scheiden aus Goldlösung theils metallisches Gold, theils ein rothes Goldoxyd ab.

Oxalsäure ruft beim Erwärmen in stark verdünnter Goldlösung zunächst nur eine blaue Färbung hervor, welche allmälig in einen rothbraunen Niederschlag von metallischem Golde übergeht. Eine gleiche Reaction bewirkt Eisenvitriol- oder Eisenchlorürlösung schon in der Kälte. Papier, Leinwand, Seide, Wolle, besonders auch die Haut und verschiedene andere organische Substanzen werden durch Goldlösung, namentlich im Lichte, schön roth gefärbt.

Eine verdünnte, etwas Zinnchlorid enthaltende Auflösung von Zinnchlorür (Zinnchlorürlösung, welche mit etwas Chlorwasser digerirt ist),

ruft auch in den verdünntesten Goldchloridlösungen (1 : 100000) eine purpurrothe bis rothbraune Färbung hervor. In concentrirteren Goldchloridlösungen bewirkt dieses Reagens einen dunkel purpurrothen, bisweilen rothbraunen Niederschlag einer Verbindung, welche als Cassius'scher Goldpurpur oder als Mineralpurpur bezeichnet wird. Dieselbe besteht aus zinnoxydhaltigem, fein vertheiltem Golde.

Jodkalium veranlasst, wenn es zu Goldlösung zugesetzt wird, zunächst eine Abscheidung von Jod und gelbem Goldjodür: AuJ; bei weiterem Zusatz von Jodkalium bildet sich grünes Goldjodid: AuJ^3, welches in einem Ueberschusse des Fällungsmittels löslich ist.

Kaliumeisencyanür verursacht in Goldchloridlösung eine smaragdgrüne Färbung; Ferridcyankalium ist ohne Einwirkung.

Cyankalium scheidet aus Goldchloridlösung zunächst einen gelben Niederschlag ab, welcher sich jedoch in einem Ueberschusse des Fällungsmittels zu einer farblosen Flüssigkeit wieder auflöst. Letztere enthält Cyangold-Cyankalium: $Au(CN)^3 + KCN + 1\frac{1}{2} H^2O$, in Lösung.

Schwefelcyankalium veranlasst in überschüssiger Goldchloridlösung zunächst eine gelbe, krystallinische Fällung, welche jedoch beim Umschütteln der Mischung wieder verschwindet. Fügt man zu verdünnter Goldchloridlösung einen Ueberschuss von Schwefelcyankaliumlösung, so entsteht zunächst eine Rothfärbung, welche jedoch schnell in einen gelbrothen Niederschlag von Schwefelcyangold-Schwefelcyankalium: $Au(CNS)^3 + KCNS$, übergeht.

In einer ähnlichen Weise wie mit Chlorwasserstoff, verbindet sich auch das Goldchlorid, wie bereits erwähnt, mit vielen löslichen Chloriden zu krystallisirbaren Doppelverbindungen. Da sich letztere Verbindungen auffassen lassen als Goldchlorid-Chlorwasserstoff, in welchem der Wasserstoff durch die betreffenden Metalle ersetzt ist, so hat man die Chlorwasserstoffverbindung des Goldchlorids als eine eigenthümliche Säure angesehen und sie als Chlorgoldsalzsäure oder als Aurichlorwasserstoff: $HAuCl^4$, bezeichnet.

Diese Doppelverbindungen des Chlorgoldes entstehen, wenn man reines Goldchlorid oder Goldchlorid-Chlorwasserstoff mit den betreffenden Chloriden in äquivalenten Mengen zusammenbringt, und die Lösung beider Salze zur Krystallisation eindampft.

Das Goldchlorid-Chlorkalium oder Kaliumaurichlorid: $AuCl^3 + KCl$ oder $KAuCl^4$, krystallisirt aus stark saurer Lösung mit $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser in hellgelben, nadelförmigen Krystallen, dagegen aus der neutralen oder schwach sauren Lösung in gelben, durchsichtigen, rhombischen Tafeln, welche 2 Mol. Krystallwasser enthalten.

Goldchlorid-Chlornatrium: $AuCl^3 + NaCl + 2H^2O$.

(Au: 49,46, Cl: 35,71, Na: 5,78, H^2O: 9,05) oder:
($AuCl^3$: 76,24, $NaCl$: 14,71, H^2O: 9,05).

Syn.: *Auro-natrium chloratum crystallisatum*, *auri-natrium chloratum crystallisatum*, *sal auri Figuier*, krystallisirtes Natriumaurichlorid, krystallisirtes Chlorgold-Chlornatrium, krystallisirtes Chlorgoldnatrium, Figuier'sches Goldsalz.

Geschichtliches. Das Goldchlorid-Chlornatrium ist zuerst von Figuier im reinen, krystallisirten Zustande dargestellt worden.

Darstellung. 65 Thle. reines Gold werden bei mässiger Wärme in 280 Thln. Königswasser gelöst (bereitet aus 70 Thln. Salpetersäure von 30 Proc. HNO^3 und 210 Thln. Salzsäure von 25 Proc. HCl), die Lösung filtrirt und im Wasserbade zur Syrupsconsistenz eingedampft:

$2Au$	+	$8HCl$	+	$2HNO^3$	=	$2(AuCl^3 + HCl)$	+	$2NO$	+	$4H^2O$
Gold		Chlorwasserstoff		Salpetersäure		Goldchlorid-Chlorwasserstoff		Stickoxyd		Wasser

An Stelle des reinen metallischen Goldes kann zur Darstellung des Goldchlorids und seiner Verbindungen auch holländisches oder österreichisches Ducatengold, welches kein Kupfer, sondern nur eine kleine Menge Silbers enthält, zur Anwendung kommen, da letzteres beim Auflösen des Goldes in Königswasser als Chlorsilber ungelöst bleibt.

Der nach dem Verdampfen der Goldlösung verbleibende Rückstand von Goldchlorid-Chlorwasserstoff werde mit einer filtrirten Lösung von 19,3 Thln. reinen Chlornatriums in 60 Thln. Wasser aufgenommen, das Gemisch zur beginnenden Salzhaut eingedampft und alsdann zur Krystallisation über Aetzkalk bei Seite gestellt. Die sich ausscheidenden Krystalle sind zu sammeln und nach dem Abtropfen vor Licht geschützt zu trocknen:

$(AuCl^3 + HCl)$	+	$NaCl$	=	$(AuCl^3 + NaCl)$	+	HCl
Goldchlorid-Chlorwasserstoff		Chlornatrium		Goldchlorid-Chlornatrium		Chlorwasserstoff

Eigenschaften. Das Goldchlorid-Chlornatrium bildet orangegelbe, säulenförmige Krystalle, welche in Wasser und in Alkohol leicht mit gelber Farbe löslich sind. An der Luft sind die Krystalle beständig, auch vom Lichte werden dieselben nur wenig verändert.

Das Goldchlorid-Chlornatrium besitzt schwach saure Reaction und einen herben, widrig-metallischen Geschmack.

Das Chlorgold-Chlornatrium verliert sein Krystallwasser nur sehr schwierig, es kann dasselbe daher im Wasserbade erhitzt werden, ohne dass es einen Gewichtsverlust erleidet. Bei Rothgluth erleidet das Salz unter Entwickelung von Chlor eine Zersetzung, jedoch ist ein längeres Erhitzen erforderlich, um alles Chlorgold vollständig zu zerlegen.

Das Goldchlorid-Chlornatrium findet als Goldsalz Anwendung in der Photographie und zum Vergolden, seltener kommt es als Arzneimittel zur Verwendung.

Prüfung. Die Reinheit des krystallisirten Goldchlorid-Chlornatriums ergiebt sich durch die trockne Beschaffenheit, die vollkommene Luftbeständigkeit, die Löslichkeit in absolutem Alkohol und den richtigen Goldgehalt (über dessen Bestimmung s. unten). Letzterer betrage möglichst annähernd 49,46 Proc.

Ueber die Prüfung auf Kupfer etc. s. unter Goldchlorid-Chlorwasserstoff.

Officinelles Goldchlorid-Chlornatrium (Pharm. germ.).

Syn.: *Auro-natrium chloratum officinale*, *auri-natrium chloratum officinale*, *sal auri de Gozzi*, officinelles Natriumaurichlorid, officinelles Chlorgold-Chlornatrium, officinelles Chlorgoldnatrium, officinelles Goldsalz, Gozzi'sches Goldsalz.

Geschichtliches. Das mit Kochsalz gemischte Goldchlorid-Chlornatrium ist durch Gozzi in den Arzneischatz eingeführt worden.

Das Chlorgold-Chlornatrium, welches die Pharm. germ. zur arzneilichen Anwendung kommen lässt, ist nicht die reine, im Vorstehenden beschriebene Verbindung, sondern ein Gemenge derselben mit überschüssigem Chlornatrium.

Darstellung. Die aus 65 Thln. reinen Goldes, wie oben beschrieben, bereitete Lösung von Chlorgold-Chlorwasserstoff werde im Wasserbade unter Umrühren so weit eingedampft, bis eine herausgenommene Probe beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Hierauf füge man der derartig eingedampften Masse 100 Thle. fein gepulverten, reinen Chlornatriums zu, verreibe dieselbe damit innig und setze alsdann das Erwärmen im Wasserbade noch so lange fort, bis die Masse vollkommen trocken geworden ist und bis aus derselben keine Salzsäuredämpfe mehr entweichen.

Nach dem Erkalten bringe man das Salz in wohl verschliessbare Gefässe und bewahre dasselbe geschützt vor Licht auf.

65 Thle. reinen Goldes liefern der Theorie nach 100,19 Thle. Goldchlorid: $AuCl^3$; da ferner 65 Thle. Gold zur Bildung von reinem Goldchlorid-Chlornatrium: $AuCl^3 + HCl + 2H^2O$, 19,33 Thle. Chlornatrium und 11,90 Thle. Wasser erfordern, so muss die Ausbeute an $AuCl^3 + NaCl + 2H^2O$, 131,42 Thle. betragen:

$$\underset{(196,7)}{Au} : \underset{(303,2)}{AuCl^3} = 65 : x; \quad x = 100,19$$

$$\underset{(196,7)}{Au} : \underset{(58,5)}{NaCl} = 65 : x; \quad x = 19,33$$

$$\underset{(196,7)}{Au} : \underset{(36)}{2H^2O} = 65 : x; \quad x = 11,90$$

Das in obiger Weise dargestellte Präparat besteht somit aus einem Gemische von 131,42 Thln. Goldchlorid-Chlornatrium: $AuCl^3 + NaCl + 2H^2O$, und $100 - 19,33 = 80,67$ Thln. unveränderten Chlor-

natriums, oder 100 Thle. desselben enthalten 61,96 Thle. Goldchlorid-Chlornatrium: $AuCl^3 + NaCl + 2H^2O$ (entsprechend 47,24 Thln. Goldchlorid: $AuCl^3$, oder 30,65 Thln. Gold: Au) und 38,04 Thln. beigemengten Chlornatriums.

Eigenschaften. Das officinelle Goldchlorid-Chlornatrium ist ein pomeranzengelbes, an der Luft kaum feucht werdendes, krystallinisches Pulver, welches in Wasser vollständig löslich ist.

Das Präparat besitzt saure Reaction und einen scharfen, widrig-metallischen Geschmack. Am Lichte besitzt das officinelle Goldchlorid-Chlornatrium eine geringere Beständigkeit als die reine Verbindung, dasselbe ist daher mit Rücksicht auf die leicht eintretende Reduction, vor Licht geschützt, in wohl verschlossenen Gefässen aufzubewahren. Auch beim Liegen an der Luft unterscheidet sich das officinelle Präparat von der reinen Verbindung, indem letztere luftbeständig ist, ersteres dagegen allmälig Feuchtigkeit anzieht, und zwar besonders dann, wenn zur Darstellung desselben kein reines Chlornatrium verwendet wurde.

In seinem sonstigen Verhalten stimmt das officinelle Präparat mit dem der reinen Verbindung und mit dem des Goldchlorids und des Goldchlorid-Chlorwasserstoffs überein (s. unten).

Das officinelle Goldchlorid-Chlornatrium findet besonders zu arzneilichen Zwecken Verwendung, seltener gelangt es in der Photographie und zum Vergolden zur Anwendung.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des officinellen Goldchlorid-Chlornatriums ergiebt sich zunächst durch die im Vorstehenden erörterten Eigenschaften, hauptsächlich aber durch das Vorhandensein des richtigen Goldgehaltes. Zur Bestimmung des letzteren wäge man ungefähr 1 g des zu prüfenden Salzes genau ab, löse dasselbe in der 20 fachen Menge Wassers und scheide aus dieser Lösung das Gold durch Zusatz von Eisenchlorürlösung ab (vgl. S. 835). Nach dem vollständigen Absetzen werde das abgeschiedene Gold auf einem Filter gesammelt, sorgfältig ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen. Die auf diese Weise ermittelte Menge Goldes betrage circa 30 Proc. des angewendeten Salzes.

Die Bestimmung des Gehaltes an Goldchlorid-Chlornatrium: $AuCl^3 + NaCl + 2H^2O$, kann in dem officinellen Präparate auch durch Extraction des letzteren mit käuflichem, absolutem Alkohol zur Ausführung gebracht werden. Zu diesem Behufe wägt man 1 g des zu prüfenden Präparates ab, schüttet es in ein gewogenes Filter (s. S. 193) und übergiesst es so lange mit kleinen Mengen des erwähnten Alkohols, bis dieser nicht mehr gefärbt abfliesst. Hierauf trockne man das Filter mit Inhalt bei 100^0 bis zum constanten Gewichte und wäge. Die Gewichtszunahme des trocknen Filters entspricht dem Gehalte des Präparates an ungebundenem Chlornatrium. Derselbe übersteige in diesem Falle 0,38 g nicht erheblich!

Ueber die Prüfung des Präparates auf Kupfer etc. s. unter Goldchlorid-Chlorwasserstoff.

Enthält das Präparat freie Salzsäure, so macht sich dies schon durch den Geruch bemerkbar; noch mehr wird dieselbe angezeigt durch die Nebel, welche ein mit Ammoniakflüssigkeit befeuchteter Glasstab in der Nähe des Salzes hervorruft.

Goldchlorid-Chlorammonium oder Ammoniumaurichlorid: $AuCl^3 + NH^4Cl$ oder NH^4AuCl^4, krystallisirt aus neutraler Lösung in gelben, rhombischen Tafeln, welche $2\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser enthalten: $AuCl^3 + NH^4Cl + 2\frac{1}{2}H^2O$, wogegen aus saurer Lösung sich das Salz: $4(AuCl^3 + NH^4Cl) + 5H^2O$, in monoklinen Täfelchen abscheidet.

Auch mit den Chloriden des Calciums, Baryums, Strontiums und Magnesiums, sowie mit denen des Zinks, Nickels, Kobalts, Mangans vereinigt sich das Gold zu krystallisirbaren Doppelverbindungen, welche denen des Chlorkaliums, Chlornatriums und Chlorammoniums in der Zusammensetzung entsprechen.

Goldbromür: AuBr oder Au^2Br^2, und Goldbromid: $AuBr^3$, haben grosse Aehnlichkeit mit den entsprechenden Chlorverbindungen und werden ähnlich wie diese bereitet.

Goldjodür: AuJ oder Au^2J^2 (*Aurum jodatum*, Goldmonojodid, Aurojodid), scheidet sich mit freiem Jod aus, wenn man eine Lösung von Goldchlorid vorsichtig mit Jodkaliumlösung versetzt:

$$AuCl^3 + 3KJ = AuJ + 3KCl + 2J.$$

Ein Ueberschuss von Jodkalium ist zu vermeiden, da hierdurch das Goldjodür in Goldjodid verwandelt wird und dieses mit Jodkalium sich zu löslichem Goldjodidjodkalium verbindet.

Darstellung. Die aus 10 Thln. reinen Goldes, wie S. 842 erörtert, bereitete Auflösung von Goldchlorid-Chlorwasserstoff werde im Wasserbade zur Trockne verdampft und der Rückstand in 300 Thln. Wasser gelöst. Zu dieser Lösung füge man alsdann unter Umrühren eine Auflösung von 25,5 Thln. Jodkalium in 100 Thln. Wasser, lasse den entstandenen Niederschlag absetzen und giesse die darüber stehende Flüssigkeit klar ab. Zur Entfernung des freien Jods, welches dem auf diese Weise abgeschiedenen Goldjodür beigemengt ist, setze man hierauf zu dem Niederschlage soviel einer wässerigen Lösung von schwefliger Säure oder von schwefligsaurem Natrium, bis derselbe eine rein gelbe Farbe angenommen hat. Alsdann wasche man den Niederschlag durch wiederholtes Decantiren aus, sammle ihn auf einem Filter, presse ihn zwischen Fliesspapier und trockne ihn schliesslich im Dunkeln zwischen 20 und 30^0.

Eigenschaften. Das Goldjodür, welches früher als *Aurum jodatum* eine arzneiliche Anwendung fand, bildet ein gelbes, in Wasser unlösliches, leicht zersetzbares Pulver, welches schon bei gewöhnlicher Temperatur allmälig in seine Bestandtheile zerfällt. Durch Erwärmung oder durch Aufbewahrung im Lichte wird diese Zersetzung beschleunigt. Aether zerlegt das Goldjodür ebenfalls in seine Bestandtheile. Ebenso wirkt auch Alkohol, nur findet hierdurch die Zersetzung langsamer statt.

Goldjodid: AuJ^3 (Goldtrijodid, Aurijodid), ist nur schwierig im reinen Zustande darzustellen (vgl. S. 844).

Sauerstoff- und Sauerstoff-Wasserstoffverbindungen des Goldes.

Wie bereits im Vorstehenden erwähnt, verbindet sich das Gold nicht direct mit dem Sauerstoff. Auf indirectem Wege lassen sich folgende beiden Verbindungen darstellen:

Au^2O: Goldoxydul,
Au^2O^3: Goldoxyd.

Letzterer Verbindung entspricht ein Goldhydroxyd: $Au(OH)^3$, wogegen ein dem Goldoxydul entsprechendes Goldhydroxydul nicht bekannt ist.

Goldoxydul: Au^2O (Goldmonoxyd), wird als ein dunkelviolettes Pulver bei der Behandlung von Goldchlorür mit kalter verdünnter Kalilauge erhalten. Salzsäure zerlegt das Goldoxydul in Gold und Goldchlorid, Schwefelsäure und Salpetersäure wirken nicht darauf ein.

Trotzdem das Goldoxydul mit sauerstoffhaltigen Säuren sich nicht direct verbindet, besitzt es doch den Charakter eines schwach basischen Oxydes, indem sich auf indirectem Wege einige Goldoxyduldoppelsalze darstellen lassen.

Goldoxyd: Au^2O^3 (Goldtrioxyd), wird als ein schwarzbraunes Pulver erhalten beim Erhitzen von Goldhydroxyd auf 100⁰. Etwas stärker erhitzt, zersetzt es sich in Gold und Sauerstoff. Das Goldoxyd besitzt den Charakter eines säurebildenden Oxydes.

Goldhydroxyd: $Au(OH)^3$.

Syn. *Aurum oxydatum*, *acidum auricum*, *crocus solis*, Goldoxyd, Goldsäure.

Darstellung. Die aus 10 Thln. reinen Goldes, wie S. 842 erörtert, bereitete Lösung von Goldchlorid-Chlorwasserstoff werde im Wasserbade zur Trockne verdunstet und der hierbei verbleibende Rückstand in 300 Thln. Wasser gelöst. Nach der Filtration versetze man diese Lösung mit soviel gebrannter Magnesia, die mit Wasser zu einer gleichmässigen Milch angerührt ist, bis das Gemisch schwach alkalische Reaction annimmt, und stelle dasselbe dann einige Zeit, unter öfterem Umrühren, bei Seite. Hierauf wasche man den aus Goldoxyd-Magnesium und überschüssiger Magnesia bestehenden Niederschlag wiederholt durch Decantiren aus, füge alsdann soviel verdünnte, reine Salpetersäure (1 : 10 verdünnt) zu, dass das Gemisch stark sauer reagirt und überlasse dasselbe, unter öfterem Umrühren, einige Stunden sich selbst. Nachdem durch die Salpetersäure das Goldoxydmagnesium in Goldhydroxyd übergeführt und die überschüssige Magnesia gelöst ist, wasche man den Niederschlag von Neuem durch Decantiren aus, sammle ihn schliesslich auf einem Filter, presse ihn nach dem vollständigen Aussüssen zwischen Fliesspapier und trockne schliesslich das Präparat im Dunkeln, bei gewöhnlicher Temperatur.

Eigenschaften. Das Goldhydroxyd bildet im frisch gefällten Zustande einen gelben bis braunen Niederschlag, welcher getrocknet ein

braunes Pulver liefert. Am Lichte und beim Erhitzen über 100° erleidet das Goldhydroxyd eine Zersetzung in Gold, Wasser und Sauerstoff.

Das Goldhydroxyd zeigt in seinem Verhalten kaum basische Eigenschaften, sondern besitzt den Charakter einer schwachen Säure. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich daher nur wenig auf. Reichlicher wird das Goldhydroxyd von concentrirter Salpetersäure gelöst. Aus diesen Lösungen wird jedoch durch Zusatz von Wasser das Goldhydroxyd vollständig wieder abgeschieden. Salzsäure und Bromwasserstoffsäure lösen das Goldhydroxyd als Goldchlorid, bezüglich Goldbromid auf; Jodwasserstoffsäure führt es unter Abscheidung von Jod in Goldjodür über.

Uebergiesst man das Goldhydroxyd mit Amoniakflüssigkeit oder mit einer Lösung von kohlensaurem Ammonium, so verwandelt es sich in ein gelbbraunes Pulver, welches im trockenen Zustande schon bei gelindem Erwärmen oder durch Stoss mit grosser Heftigkeit und mit starkem Knalle explodirt — Knallgold, *Aurum fulminans*.

Eine Verbindung mit gleichen Eigenschaften, vielleicht auch von gleicher Zusammensetzung wie obiges Knallgold, entsteht beim Fällen von Goldchloridlösung mit Ammoniakflüssigkeit oder mit kohlensaurem Ammonium.

Die Zusammensetzung dieser Verbindungen ist bis jetzt nicht bekannt.

Vermöge seiner Eigenschaft als schwache Säure löst sich das Goldhydroxyd leicht in ätzenden Alkalien auf, unter Bildung von sogenannten goldsauren Salzen, oder Auraten.

Aus diesem Grunde kann das Goldhydroxyd aus Goldchloridlösung nicht durch ätzende Alkalien abgeschieden werden.

Die goldsauren Salze sind nach der Formel $MAuO^2$ (M = einwerthiges Metall) zusammengesetzt und können abgeleitet werden von einer hypothetischen Metagoldsäure: $HAuO^2 = Au(OH)^3 - H^2O$.

Das Kaliumaurat: $KAuO^2 + 3H^2O$, scheidet sich beim Eindampfen der Lösung des Goldhydroxyds in Kalilauge im Vacuum als gelbliche Nadeln aus.

Das Goldhydroxyd fand früher unter der Bezeichnung *Aurum oxydatum* eine arzneiliche Anwendung.

Verbindungen des Goldes mit sauerstoffhaltigen Säuren.

Goldsalze sauerstoffhaltiger Säuren sind nur in Gestalt weniger Doppelsalze von schwefligsaurem und unterschwefligsaurem Goldoxydul mit anderen schwefligsauren und unterschwefligsauren Salzen bekannt. In diesen Doppelsalzen tritt das Gold, entsprechend den einfachen Oxydul- oder Auroverbindungen, als ein einwerthiges Element auf.

Von letzteren Verbindungen hat das unterschwefligsaure Goldoxydul-Natrium: $Au^2S^2O^3 + 3\,Na^2S^2O^3 + 4\,H^2O$, als Fordos' und Gélis' Goldsalz eine Anwendung in der Photographie gefunden.

Unterschwefligsaures Goldoxydul-Natrium: $Au^2S^2O^3 + 3\,Na^2S^2O^3 + 4\,H^2O$.

Syn.: Natriumaurothiosulfat, Fordos' und Gélis' Goldsalz.

Darstellung. 1 Thl. reinen Goldes werde, wie S. 842 erörtert, in Königswasser gelöst, die Lösung im Wasserbade bis zur Trockne verdunstet, der Rückstand in 50 Thln. Wasser gelöst und diese Flüssigkeit alsdann mit concentrirter kohlensaurer Natriumlösung bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt. Die auf diese Weise erhaltene Lösung werde nach und nach zu einer Auflösung von 5 Thln. krystallisirten unterschwefligsauren Natriums in 15 Thln. Wasser derartig zugefügt, dass man nach jedem Zusatze wartet, bis die eingetretene Rothfärbung der Mischung wieder verschwunden ist. Sind die beiden Lösungen vollständig mit einander in der angegebenen Weise gemischt, so füge man zu der farblosen Mischung 80 Thle. Alkohol von 90 Proc., wodurch das unterschwefligsaure Goldoxydul-Natrium, gemengt mit Chlornatrium und tetrathionsaurem Natrium, ausfällt:

$$\underset{\text{Goldchlorid}}{2\,AuCl^3} + \underset{\text{Unterschwefligsaures Natrium}}{8\,[Na^2S^2O^3 + 5\,H^2O]} = \underset{\text{Unterschwefligsaures Goldoxydul-Natrium}}{[Au^2S^2O^3 + 3\,Na^2S^2O^3 + 4\,H^2O]}$$

$$+ \underset{\text{Tetrathions. Natrium}}{2\,Na^2S^4O^6} + \underset{\text{Chlornatrium}}{6\,NaCl} + \underset{\text{Wasser}}{36\,H^2O}$$

Die dem ausgeschiedenen unterschwefligsauren Gold-Natrium beigemengten Salze sind durch wiederholtes Auflösen in wenig Wasser und Fällen mit Alkohol zu entfernen.

Eigenschaften. Das unterschwefligsaure Goldoxydul-Natrium krystallisirt in farblosen, süss schmeckenden Nadeln, welche sich in Wasser leicht lösen, in Alkohol aber unlöslich sind. Verdünnte Säuren sind ohne Einwirkung auf das Doppelsalz, ebensowenig scheiden Eisenoxydulsalze oder Oxalsäure aus demselben Gold ab. Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium scheiden aus der Lösung des unterschwefligsauren Goldoxydul-Natriums allmälig Schwefelgold aus.

Wegen des abweichenden Verhaltens, welches diese Doppelverbindung sowohl von den Goldsalzen, als auch von den Verbindungen der unterschwefligen Säure zeigt, hat man angenommen, dass dieselbe die Natriumverbindung einer eigenthümlichen Säure, der Goldunterschwefligensäure oder der Aurothioschwefelsäure: $H^3AuS^4O^6$, sei. Nach letzterer Auffassung würde das unterschwefligsaure Goldoxydul-Natrium als goldunterschwefligsaures Natrium oder als Natriumaurothiosulfat: $Na^3AuS^4O^6 + 2\,H^2O$, zu bezeichnen sein.

Schwefelverbindungen des Goldes.

Das Gold lässt sich durch Zusammenschmelzen mit Schwefel nicht zu Schwefelgold verbinden, schmilzt man es dagegen mit den Polysulfiden der Alkalimetalle, z. B. mit Schwefelleber, zusammen, so bilden sich Doppelsulfide des Goldes, welche in Wasser löslich sind.

Leitet man Schwefelwasserstoff in eine kalte Lösung von Goldchlorid, so entsteht ein schwarzbrauner, wasserhaltiger Niederschlag von Schwefelgold, welcher in Cyankalium und in den Sulfiden der Alkalimetalle leicht löslich ist. Von farblosem Schwefelammonium wird der Niederschlag nicht gelöst, in gelbem Schwefelammonium löst er sich beim Erwärmen auf.

Es ist noch zweifelhaft, ob dem durch Schwefelwasserstoff abgeschiedenen Schwefelgolde die Formel Au^2S^3 oder $AuS = Au^2S^3 + Au^2S$ zukommt, oder ob durch Schwefelwasserstoff überhaupt ein Schwefelgold von constanter Zusammensetzung abgeschieden wird.

Aus heisser Goldchloridlösung wird durch Schwefelwasserstoff nur metallisches Gold ausgeschieden.

Gruppe des Platins.

Zur Gruppe des Platins oder der Platinmetalle zählt man ausser dem Platin: Pt, selbst, das Iridium: Ir, das Osmium: Os, das Palladium, Pd, das Rhodium: Rh, und das Ruthenium: Ru. Diese sechs Elemente kommen fast immer gemeinsam, und zwar im gediegenen Zustande, in dem sogenannten Platinerze vor. Das Platinerz enthält die Platinmetalle als Legirungen.

Die Platinmetalle zeigen in ihren Eigenschaften und in ihrem chemischen Verhalten auf der einen Seite mannigfache Uebereinstimmungen, auf der anderen Seite aber auch bemerkenswerthe Verschiedenheiten.

In ihren Verbindungen treten die Platinmetalle, übereinstimmend mit einander, meist vierwerthig auf, jedoch sind auch von allen Platinmetallen Verbindungen bekannt, in denen von den vier Affinitätseinheiten nur zwei zur Geltung kommen. Zu den übereinstimmenden Merkmalen der Platinmetalle zählt ferner die leichte Reducirbarkeit derselben aus ihren Verbindungen, die Schwer-, zum Theil Unschmelzbarkeit der Metalle, die Widerstandsfähigkeit der letzteren gegen Säuren, die grosse Verwandtschaft der Metalle zu den Halogenen und die Fähigkeit der Chloride, mit Chlorammonium und Chlorkalium schwerlösliche Doppelsalze zu bilden.

Sieht man von dem chemischen Verhalten der Platinmetalle ab, so ergiebt sich zunächst bei der Vergleichung der Atomgewichte und specifischen Gewichte derselben eine Verschiedenheit, vermöge derer sie sich in zwei Gruppen von je drei Elementen theilen lassen, welche nahezu gleiches Atom- und specifisches Gewicht besitzen:

	Atomgew.	Spec. Gew.		Atomgew.	Spec. Gew.
Platin	197,4	21,45	Palladium	106,6	11,4
Iridium	198,0	22,4	Rhodium	104,4	12,1
Osmium	199,0	22,47	Ruthenium	104,4	12,26

In ihrem chemischen Verhalten zeigen jedoch die einzelnen Elemente jener beiden Gruppen nicht gerade die grösste Aehnlichkeit, sondern es entspricht in chemischer Beziehung jedem Elemente der einen Gruppe eines der anderen. Es gehören zusammen Platin und Palladium, Iridium und Rhodium, Osmium und Ruthenium.

Eine weitere, sehr auffällige Verschiedenheit zeigen die Platinmetalle in ihrem Verhalten gegen Sauerstoff. Die Mehrzahl der Platinmetalle besitzt zum Sauerstoff nur eine sehr geringe Verwandtschaft und vermag sich daher selbst beim Erhitzen im Sauerstoffe nicht direct damit zu verbinden. Die auf indirectem Wege dargestellten Sauerstoffverbindungen der meisten Platinmetalle erleiden sogar beim Erhitzen eine Zerlegung in Sauerstoff und Metall. In dieser Beziehung stimmen mit einander überein das Platin, das Palladium, das Iridium und das Rhodium; ein vollkommen abweichendes Verhalten zeigen dagegen das Osmium und das Ruthenium. Diese beiden Elemente nehmen schon beim Erhitzen an der Luft Sauerstoff auf und geben damit flüchtige Verbindungen von saurem Charakter. Platin und Palladium liefern auf indirectem Wege nur je zwei Sauerstoffverbindungen von der Zusammensetzung MO und MO^2, dagegen existirt von den übrigen Platinmetallen ausser diesen beiden Oxyden noch je eine weitere Sauerstoffverbindung: M^2O^3; von einzelnen sind sogar noch höhere Oxydationsstufen bekannt ($M =$ Platinmetall). Aehnliche Verhältnisse finden sich bei den Chlorverbindungen.

Platin, Pt.

Atomgewicht 197,4; zwei- und vierwerthig.

Geschichtliches. Das Platin ist mit Sicherheit erst seit der Mitte des vorigen Jahrhunderts bekannt, wo es in dem goldhaltigen Sande mehrerer Flüsse Süd-Amerikas aufgefunden wurde. Wegen seiner silberähnlichen Farbe wurde das Metall als *Platina*, abgeleitet von dem spanischen Worte *Plata*: Silber, bezeichnet. Nachdem das Platin im Jahre 1741 durch Wood nach Europa gekommen war, wurde es neun Jahre später durch Watson als ein eigenthümliches Metall erkannt und fast zur gleichen Zeit (1752) von Scheffer eingehender untersucht. Um das weitere Studium des Platins und seiner Verbindungen haben sich später vorzugsweise Lewis, Marggraf, Cronstedt, Bergmann, Graf von Sickingen (letzterer stellte zuerst Platindraht und Platinblech her), Vauquelin, Wollaston, Tennant, Berzelius und Döbereiner verdient gemacht. Die Einführung des Platins in die chemische Industrie ist jedoch

erst das Verdienst von Hare und besonders von St. Claire-Deville und Debray, welche das Knallgasgebläse zum Schmelzen des Platins verwendeten und Apparate construirten, die dieses Verfahren auch im Grossen anwendbar machten.

Vorkommen. Das Platin kommt ähnlich wie das Gold in der Natur in grosser Verbreitung vor, jedoch findet es sich nirgends in grösserer Menge angehäuft. Dasselbe kommt fast nur im gediegenen, jedoch sehr selten im reinen Zustande vor. Gewöhnlich findet sich das Platin, wie bereits oben erwähnt, in Gestalt des sogenannten Platinerzes, einer Legirung des Platins mit den übrigen Platinmetallen, der nicht selten Gold, Silber, Kupfer, Eisen, Sand etc. beigemengt sind. In dem Platinerze ist das Platin stets in vorherrschender Menge (70 bis 85 Proc.) enthalten.

Das Platinerz kommt meist auf secundärer Lagerstätte vor, d. h. im angeschwemmten Lande und im Sande der Flüsse, selten wird es auf der ursprünglichen (primären) Lagerstätte, d. h. eingesprengt im Grünstein und im Serpentin, gefunden. Gewöhnlich kommt das Platin vor in kleinen, stahlgrauen, meist abgeplatteten oder eckigen Körnern, seltener in Würfeln oder Octaëdern, oder in grösseren Klumpen. Die Hauptplatinlager befinden sich im Ural, besonders am östlichen Abhange desselben, ferner in Brasilien, Columbien, Neu-Granada, Peru, Californien, Mexico, Borneo, Ostindien und Australien.

Auch im Goldsande der Flüsse finden sich kleine Mengen von Platin, ebenso ist dasselbe in Spuren im Bleiglanz, im Fahlerz, im Kupferkies und in vielen anderen Mineralien, besonders aus den Alpen, aufgefunden worden. Auch das im Verkehr befindliche Gold und Silber enthält kleine Mengen von Platin, wenn es nicht zuvor in den Gold- und Silberscheideanstalten davon befreit worden ist.

Gewinnung. Die Trennung des Platinerzes von dem begleitenden Sande, Erde etc. geschieht, ähnlich der des Goldes, auf mechanischem Wege durch Waschen und Schlämmen. Zur Gewinnung von Platin wird das Platinerz zunächst in der Kälte mit verdünntem Königswasser, welches das beigemengte Gold, Eisen, Kupfer etc. löst, die Platinmetalle aber nicht angreift, extrahirt und alsdann mit concentrirtem Königswasser erwärmt. Letzteres führt das Platin, neben kleinen Mengen von Iridium, Palladium, Rhodium und Ruthenium in Gestalt von Chloriden in Lösung über, während als Rückstand — Platinrückstand — Sand und das sogenannte Osmium-Iridium (hauptsächlich aus Osmium und Iridium, mit kleinen Mengen von Rhodium, Ruthenium, Platin, Eisen und Kupfer bestehend) verbleibt. Durch erhöhten Druck wird die Lösung des Platinerzes in Königswasser wesentlich beschleunigt.

Die auf diese Weise aus dem Platinerze erzielte Lösung wird nach dem Absetzen zur Trockne verdampft und die trockne Masse auf 125^0 erhitzt, eine Temperatur, bei welcher das vorhandene Palladium- und Iridiumchlorid zu Chlorür reducirt werden, das Platinchlorid dagegen nicht verändert wird. Löst man alsdann die Salzmasse in salzsäurehaltigem Wasser und versetzt die geklärte Lösung mit Salmiak, so scheidet sich ein rein gelber Niederschlag von Ammoniumplatinchlorid (Platinsalmiak) aus, während Iridium und Palladium

als Chlorüre, Rhodium und Ruthenium als Chloride hierdurch nicht gefällt werden.

Um den auf diese Weise erhaltenen Platinsalmiak in metallisches Platin überzuführen, glüht man denselben nach dem Auswaschen und Trocknen, und erhält so das Platin in Gestalt einer grauschwarzen, schwammförmigen Masse — Platinschwamm.

Die von dem Platinsalmiak getrennte Mutterlauge dient zur Darstellung von Iridium, Palladium, Rhodium und Ruthenium, während zur Darstellung von Osmium und gleichzeitig auch von Iridium besonders die beim Auflösen des Platinerzes verbleibenden Rückstände (Platinrückstände) Verwendung finden.

Um den aus dem Platinsalmiak erhaltenen Platinschwamm in eine dichte, zusammenhängende Masse zu verwandeln, verfuhr man früher in der Weise, dass man denselben unter Wasser zerrieb, die feuchte Masse alsdann stark zusammenpresste und die hierbei gewonnenen Platinkuchen, nach dem Erhitzen zum starken Glühen, auf einem Ambos aushämmerte. Die hierbei resultirende compacte Masse konnte dann nach Belieben zu Blech ausgewalzt oder zu Draht ausgezogen werden.

Gegenwärtig wird der aus Platinsalmiak erhaltene Platinschwamm behufs weiterer Verarbeitung gepresst, alsdann in Stücke zerbrochen, in Kalktiegeln oder in kleinen Oefen aus Kalk, mittelst des Knallgasgebläses oder mittelst einer Leuchtgasflamme, welche durch überschüssigen Sauerstoff angeblasen wird (Deville'sche Gebläselampe), zusammengeschmolzen und hierauf in Formen gegossen.

Das nach vorstehenden Angaben dargestellte Platin ist nicht chemisch rein, sondern enthält noch kleine Mengen von Iridium. Letztere Beimengung beeinträchtigt die Verwendung des Platins zu Blechen, Tiegeln und sonstigen Geräthen jedoch durchaus nicht, sondern macht im Gegentheil das Metall für diese Zwecke besonders geeignet, da das iridiumhaltige Platin härter und widerstandsfähiger gegen Agentien ist, als das reine Platin.

Um reines, iridiumfreies Platin darzustellen, digerire man das durch Glühen des Platinsalmiaks erhaltene schwammige Platin bei 40^0 bis 50^0 mit verdünntem Königswasser (3 Thle. Salzsäure von 25 Proc. HCl, 1 Thl. Salpetersäure von 30 Proc. HNO^3, 8 bis 10 Thle. Wasser). Hierdurch wird das Platin gelöst, das beigemengte Iridium bleibt dagegen ungelöst. Aus der so erhaltenen Lösung lässt sich durch Eindampfen zur Trockne, Wiederauflösen des Rückstandes in salzsäurehaltigem Wasser und Fällen dieser Flüssigkeit mit Salmiak reiner Platinsalmiak erhalten, welcher nach dem Auswaschen mit Salmiaklösung, Trocknen und Glühen dann reines Platin liefert.

Eigenschaften. Das compacte Platin ist von weisser Farbe, mit einem Stich ins Graue. Es besitzt vollkommenen Metallglanz, grosse Geschmeidigkeit, Politurfähigkeit und Festigkeit. Das geschmolzene Platin ist etwas weicher als Kupfer, härter aber als Gold. Im geschweissten Zustande ist die Härte des Platins eine beträchtlichere.

Nach Gold und Silber ist das Platin das dehnbarste Metall. Vermöge dieser Eigenschaft lässt es sich zu dünnem Blech auswalzen und besonders zu dünnem Draht ausziehen. Geringe Verunreinigungen mit anderen Metallen beeinträchtigen die Geschmeidigkeit des Platins in bedeutender Weise. Das käufliche, iridiumhaltige Platin ist daher bei weitem weniger geschmeidig, als das reine Metall. Bei Weissgluth lässt sich das Platin, ähnlich wie das Eisen, schweissen.

Das Platin gehört zu den am schwersten schmelzbaren Metallen. In grösserer Menge schmilzt es nicht im heftigsten Essenfeuer, dagegen kann es im Kalktiegel mittelst des Knallgasgebläses oder mittelst der Deville'schen Gebläselampe, in welcher Leuchtgas durch Sauerstoff verbrannt wird (s. oben), leicht zum Schmelzen gebracht werden. Sehr dünner Platindraht schmilzt schon in der Leuchtgasflamme. Ueber seinen Schmelzpunkt erhitzt, verdampft das Platin in kleiner Menge.

Die Krystallform des Platins ist die reguläre, jedoch findet es sich, wie bereits erwähnt, nur sehr selten im krystallisirten Zustande (Würfel und Octaëder). Das specifische Gewicht des geschmolzenen Platins beträgt 21,15, das des gehämmerten 21,45.

Mit Sauerstoff geht das Platin bei keiner Temperatur direct eine Verbindung ein. Im geschmolzenen Zustande besitzt es jedoch, ähnlich wie das Kupfer und das Silber, die Eigenschaft, Sauerstoff zu absorbiren und diesen beim Erstarren unter der Erscheinung des Spratzens wieder abzugeben.

Bei gewöhnlicher Temperatur oder bei mässiger Erwärmung absorbirt das compacte Platin keinen Sauerstoff, es besitzt aber die besondere Eigenschaft, dieses Gas an seiner Oberfläche zu verdichten und es hierdurch theilweise zu ozonisiren. Diese Eigenschaft erhält das compacte Platin (dünnes Platinblech oder dünner Platindraht) schon, wenn man dasselbe auf 50° oder auf etwas höhere Temperatur erwärmt. Das fein vertheilte Platin, der Platinschwamm und der Platinmohr (s. unten) besitzen diese Eigenschaft in ungleich höherem Maasse, und zwar schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Da diese Verdichtung des Sauerstoffes an der Oberfläche des Platins von einer theilweisen Ozonisirung desselben begleitet ist, so werden hierdurch energische Oxydationseinwirkungen hervorgerufen. Dass in der That hierbei eine Ozonisirung des Sauerstoffes stattfindet, geht aus folgendem Versuche hervor: Bringt man auf den Boden einer Flasche etwas Wasser und etwas Aether, und führt wiederholt in dieselbe eine zum Glühen erhitzte Platinspirale ein, so findet in Folge dessen nicht allein eine Oxydation des Aetherdampfes statt, sondern ein Theil des Sauerstoffs der in der Flasche enthaltenen Luft wird gleichzeitig ozonisirt. Schüttelt man daher nach Beendigung des Versuches das in der Flasche befindliche Wasser mit jener Luft, so zeigt ersteres die Reactionen des Ozons (s. S. 100).

Auf der gleichen Ursache beruht die Ueberführung von Ammoniak in salpetrigsaures Ammonium, sowie die Oxydationswirkungen, welche das bis annähernd zum Glühen erhitzte Platin in einem Gemenge von Luft oder Sauerstoff mit Wasserstoff, Kohlenoxyd, Aethylen, Alkoholdampf und anderen leicht entzündlichen Gasen und Dämpfen hervorruft. Die Wärmeentwickelung, welche bei diesen Oxydationswirkungen stattfindet, ist meist eine so beträchtliche, dass sie hinreicht, das Platin längere Zeit im Glühen zu erhalten (Davy's Glühlampe), bisweilen sogar ge-

nügt, um das Gasgemenge zu entzünden. Bringt man z. B. ein dünnes Platinblech oder einen dünnen Platintiegel auf einem Bunsen'schen Brenner zum Glühen, löscht alsdann die Flamme aus, indem man den Gasleitungshahn rasch zudreht und öffnet ihn hierauf sofort wieder, so versetzt das ausströmende Leuchtgas das Platin sogleich wieder in glühenden Zustand. Die Erhitzung, welche in Folge der stattfindenden Oxydation des Leuchtgases eintritt, ist eine so starke, dass sie sogar das Gas wieder entzündet, wenn man das glühende Platin der Oeffnung des Brenners genügend nähert.

Da das Platin selbst bei diesen Oxydationen keine Veränderung erleidet, dieselben also gewissermaassen nur durch seine Gegenwart bewirkt, so bezeichnete man früher diese Wirkung als eine katalytische oder als Contactwirkung (vgl. S. 41).

Bei Rothgluth absorbirt das Platin Wasserstoff und hält denselben bei gewöhnlicher Temperatur gebunden. Beim Glühen im Vacuum entweicht der absorbirte Wasserstoff wieder und bedeckt sich in Folge dessen das Platin mit Bläschen. Auch bei der Verwendung des Platins als negativen Pol zur Elektrolyse des Wassers nimmt dasselbe Wasserstoff auf. Letzterer wird wieder abgegeben bei Rothgluth im Vacuum oder bei Benutzung des mit Wasserstoff beladenen Metalles als positiven Pol.

Bei Rothgluth ist das Platin für Wasserstoff vollständig durchdringlich, nicht dagegen für Sauerstoff, Stickstoff, Kohlensäureanhydrid, Kohlenoxyd und viele andere Gase.

Wasser wird durch Platin in keiner Weise zersetzt. Salzsäure, Flusssäure, Salpetersäure und Schwefelsäure greifen das Platin nicht an, Königswasser löst dasselbe leicht und vollständig. Ist das Platin jedoch mit Silber- oder mit einigen anderen Metallen legirt, so löst es sich auch in Salpetersäure auf.

Schmelzender Schwefel greift das Platin nicht an, wohl aber schmelzende Schwefelalkalien. Ebenso wird das Platin von Kalium-, Natrium-, Lithiumhydroxyd, sowie von Chlorlithium, von Cyankalium und von Salpeter beim Schmelzen ziemlich stark angegriffen. Ueber sonstige, das Platin angreifende Agentien s. unter Conservirung des Platins.

Als Platinschwamm bezeichnet man eine graue, zusammenhängende, weiche, schwammartige Masse, in welcher das Platin beim Glühen mehrerer seiner Verbindungen, besonders des Ammoniumplatinchlorids (Platinsalmiaks), zurückbleibt. Zusammengepresst wird der Platinschwamm durch Hämmern bei starker Glühhitze in compactes Platin übergeführt. Auch bei längerem, heftigem Glühen nimmt der Platinschwamm allmälig eine dichtere Beschaffenheit an. Unter dem Polirstahle erhält derselbe Metallglanz.

In noch feinerer Vertheilung als in dem Platinschwamme ist das Platin in dem Platinmohr oder dem Platinschwarz enthalten. In letzterer Gestalt wird das Platin aus seinen Chlorverbindungen durch Reduction auf nassem Wege erhalten.

Zur Darstellung des Platinmohrs sind verschiedene Methoden im Gebrauche:

1) Aus einer verdünnten, stark salzsäurehaltigen Lösung von Platinchlorid scheide man das Platin durch metallisches Zink ab, welches man in Stangenform in dieselbe hineinstellt. Findet keine Vermehrung des ausgeschiedenen schwarzen Pulvers mehr statt, so nehme man das Zink heraus, spüle es mit Wasser ab und wasche alsdann den Niederschlag wiederholt durch Decantation mit Wasser aus. Hierauf digerire man den Niederschlag mit Salzsäure, um jede Spur Zinks zu entfernen, wasche ihn alsdann abermals mit Wasser aus und trockne schliesslich den Platinmohr über Schwefelsäure.

2) Man erhitzt in einem Kolben eine verdünnte Auflösung von Platinchlorid, welche mit einem Ueberschusse von kohlensaurem Natrium und einer zur Reduction genügenden Menge Zuckers versetzt ist, im Wasserbade unter fortwährendem Umschwenken, damit sich das ausscheidende fein vertheilte Platin nicht an den Boden des Kolbens festsetze. Der so gewonnene Platinmohr werde durch wiederholtes Auskochen mit Wasser gereinigt und schliesslich über Schwefelsäure getrocknet.

Nach dem Trocknen werde der Platinmohr in kleinen, wohl verschlossenen Gefässen aufbewahrt.

Der Platinmohr bildet ein schwarzes, schweres, stark abfärbendes Pulver, welches durch starken Druck und durch Reiben eine grauweisse Farbe annimmt.

Der Platinschwamm und noch mehr der Platinmohr besitzen, vermöge ihrer grösseren Oberfläche, in ungleich höherem Maasse, als das compacte Platin, die Eigenschaft, gewisse Gase und besonders Sauerstoff auf ihrer Oberfläche zu verdichten. Der Platinmohr ist in Folge dessen im Stande, mehr als sein 200faches Volum an Sauerstoff in seinen Poren zu verdichten und vermöge dieses verdichteten, zum Theil jedenfalls ozonisirten Sauerstoffs, schon bei gewöhnlicher Temperatur, die energischsten Oxydationswirkungen auszuüben.

Derartige Oxydationswirkungen des fein vertheilten Platins sind z. B. die Entzündung von Wasserstoff und von Knallgas, die Bildung von Schwefelsäureanhydrid aus Schwefligsäureanhydrid und Sauerstoff (siehe S. 143), die Umwandlung des Aethylalkohols in Aldehyd und Essigsäure, die Oxydation des Aethers zu Kohlensäureanhydrid und Wasser etc.

Beim öfteren Erglühen in einem brennbaren Gase verliert sowohl der Platinschwamm, als auch der Platinmohr seine oxydirende Wirkung bei gewöhnlicher Temperatur, indem sie eine dichtere Beschaffenheit annehmen und sich in Folge dessen den Eigenschaften des compacten Platins nähern.

Der Platinschwamm hat eine sinnreiche Anwendung in dem Döbereiner'schen Feuerzeuge (s. S. 31) gefunden. Der Platinmohr findet bisweilen als Oxydationsmittel in der anorganischen und organischen Chemie, sowie in der Technik zur Darstellung von Essig aus verdünntem Alkohol, Verwendung.

In seinen Verbindungen tritt das Platin theils zwei-, theils vier-

werthig auf. Als zweiwerthiges Element figurirt dasselbe in den Oxydul- oder Platinoverbindungen, als vierwerthiges dagegen in den Oxyd- oder Platiniverbindungen.

Die Platinverbindungen sind meist gelb, roth oder braun gefärbt.

Erkennung. Alle Platinverbindungen hinterlassen beim Erhitzen auf der Kohle, mittelst des Löthrohres, eine graue, schwammige Masse von metallischem Platin (Platinschwamm), welche in Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure, selbst beim Kochen unlöslich ist, sich dagegen in Königswasser mit gelber Farbe auflöst. Letztere Lösung zeigt, nachdem sie durch Eindampfen im Wasserbade vom Säureüberschuss befreit ist, die unter Platinchlorid-Chlorwasserstoff angegebenen Reactionen.

Das Platin als solches charakterisirt sich zur Genüge durch die im Vorstehenden angegebenen Merkmale. Die Lösung desselben in Königswasser besitzt das unter Platinchlorid-Chlorwasserstoff erörterte Verhalten.

Die quantitative Bestimmung des Platins geschieht stets als Metall. Zu diesem Behufe führt man dasselbe entweder in Ammoniumplatinchlorid über und verwandelt letzteres durch Glühen in Platin (vgl. S. 217), oder man stellt zunächst durch Fällen mit Schwefelwasserstoff Schwefelplatin dar und führt letzteres durch Glühen ebenfalls in Platinmetall über. Einzelne Platinverbindungen werden schon beim directen Glühen in metallisches Platin verwandelt.

Anwendung. Das Platin hat wegen seiner Schwerschmelzbarkeit, seiner Festigkeit und seiner Widerstandsfähigkeit gegen Sauerstoff und gegen die stärksten, einfachen Säuren, nicht allein eine ausgedehnte Verwendung in der analytischen Chemie und bei der Untersuchung und Prüfung der Chemikalien und Arzneimittel gefunden, sondern auch in der chemischen Industrie werden Platinapparate mit besonderem Vortheil angewendet.

Einen überaus fördernden Einfluss hat die Einführung der chemischen Platingeräthe (in Gestalt von Blechen, Drähten, Tiegeln, Schalen, Löffeln, Retorten etc.) auf die Entwickelung der analytischen Chemie (besonders der Mineralchemie) und mit ihr auf die Chemie überhaupt ausgeübt.

Von nicht geringerer Wichtigkeit war der Aufschwung der Platinindustrie für die Technik, vornehmlich für die Fabrikation der Schwefelsäure, zu deren Concentration Platinapparate im ausgedehnten Maasse verwendet werden (s. S. 146). In grösserem Maassstabe finden Platinapparate ferner Anwendung zur Scheidung des Goldes und Silbers durch Affination (s. S. 834), sowie zur Darstellung von Sauerstoff nach dem Verfahren von Deville und Debray (s. S. 95).

Wegen seines hohen Werthes als edles Metall — sein Preis steht zwischen dem des Silbers und des Goldes — hat das Platin in Russland eine Zeit lang zur Herstellung von Münzen gedient. Gegenwärtig findet das Platin ausser zur Herstellung von chemischen Geräthen, zu Schmuck-

gegenständen und zum Ueberziehen unedler Metalle etc. — zum Platiniren und zu platinplattirten Kupfergefässen — Verwendung.

Trotz der grossen Widerstandsfähigkeit, welche die Platingeräthe gegen Agentien zeigen, ist bei ihrer Handhabung eine gewisse Vorsicht nicht ausser Acht zu lassen. In Betreff der Conservirung der Platingeräthe, besonders der Platintiegel, gelten folgende Regeln. Es sind zu vermeiden:

a) Alle Operationen, bei denen Chlor, Brom, Jod frei gemacht wird, mithin das Zusammenbringen des Platins mit Gemischen von Salzsäure mit Salpetersäure oder salpetersauren Salzen, mit Chromsäure oder chromsauren Salzen, mit Selensäure oder selensauren Salzen, mit Braunstein oder mit anderen Superoxyden;

b) das Schmelzen von Metallen, ebenso alle Operationen, bei denen durch Reduction ein Metall gebildet werden kann (Erhitzen von Metalloxyden mit Kohle oder von Metallsalzen organischer Säuren);

c) das starke Glühen von Metalloxyden, welche leicht schmelzen oder leicht Sauerstoff abgeben, wie z. B. Bleioxyd, Wismuthoxyd, Silberoxyd, Kupferoxyd;

d) das Schmelzen von Chlorsilber, Bromsilber, Jodsilber, sowie von leicht zersetzbaren Chloriden (Erhitzen und Eindampfen von Eisenchloridlösung), Bromiden, Jodiden;

e) das Schmelzen von Schwefelalkalimetallen oder von Mischungen, aus denen sich dieselben bilden können (schwefelsaure Salze der Alkalimetalle und der Metalle der alkalischen Erden mit Kohle);

f) das Schmelzen von Kalium-, Natrium-, Lithiumhydroxyd, sowie von Lithiumsalzen überhaupt;

g) das Glühen von Calcium-, Baryum-, Strontriumoxyd oder deren Hydraten;

h) das Schmelzen von Cyankalium und von salpetersauren Salzen der Alkalimetalle und der Metalle der alkalischen Erden;

i) das Erhitzen von Phosphorsäure und von sauren phosphorsauren Salzen bei Gegenwart von Kohle oder von anderen reducirenden Agentien;

k) das Erhitzen im Kohlenfeuer oder im Sandbade, da hierbei das Platin in Folge einer Aufnahme von Silicium leicht brüchig und rissig wird;

l) das Glühen des Platins in einer russenden oder in einer mit zur vollständigen Verbrennung unzureichenden Luftmenge gemischten Flamme (man erhitze daher die Platintiegel nicht im inneren, dunklen Kern der Flamme des Bunsen'schen Brenners!), da sich leicht Kohlenplatin bildet, welches das Platin rauh und blasig macht, ihm eine mattgraue Farbe ertheilt und dasselbe allmälig auflockert.

Die Prüfung der Platintiegel oder Platingefässe geschieht in der Weise, dass man sie zuerst mit Salzsäure, dann mit chlorfreier Salpetersäure auskocht und alsdann prüft, ob sich etwas gelöst oder ob sich das Gewicht des Tiegels dadurch vermindert hat. Um sich von der Abwesenheit kleiner Sprünge und Risse zu überzeugen, schmelze man in dem zu prüfenden Tiegel saures schwefelsaures Kalium und sehe, ob die geschmolzene Masse irgendwo durchsickert.

Die Reinigung der Platintiegel oder Platingeräthe geschieht durch Abreiben mit Salzsäure und Seesand oder durch Ausschmelzen mit saurem schwefelsaurem Kalium.

Legirungen des Platins.

Die Legirungen des Platins mit Kupfer, Silber und Eisen haben bis jetzt nur eine sehr beschränkte Anwendung gefunden. Eine grössere Wichtigkeit für praktische Zwecke hat die Legirung des Platins mit dem Iridium erlangt, welche der Einwirkung der Agentien noch bei weitem mehr widersteht, als dies bei dem reinen Platin der Fall ist. Wie bereits oben erwähnt, enthält das käufliche Platin stets kleinere oder grössere Mengen von Iridium. Eine Legirung aus 8 Thln. Platin und 2 Thln. Iridium zeichnet sich bei grosser Härte, leichter Walzbarkeit und Hämmerbarkeit noch dadurch aus, dass sie von Königswasser fast gar nicht angegriffen wird.

Die französische Section der internationalen Commission zur Anfertigung von Normalmeterstäben und Normalkilogrammen wählte zu diesem Zwecke eine Legirung aus 9 Thln. Platin und 1 Thl. Iridium. Diese Legirung ist schwerer schmelzbar als Platin und fast ganz unveränderlich. Dabei zeichnet sie sich durch grosse Härte und durch grosse Elasticität aus.

Verplatinirung.

Das Platin wird nicht selten benutzt, um unedle Metalle, Porcellan, Glas etc. mit einer dünnen Metallschicht zu überziehen, theils um die betreffenden Gegenstände gegen atmosphärische Einflüsse zu schützen, theils um denselben eine glänzende, spiegelnde Oberfläche zu ertheilen.

Das Ueberziehen von Metallen mit Platin gelangt auf verschiedene Weise zur Ausführung. Entweder geschieht dies auf mechanischem Wege, durch Zusammenschweissen mit dünnem Platinblech — platinplattirte Waaren —, oder es wird die Platinirung auf nassem oder auf galvanischem Wege bewirkt. Um Kupfer, Messing oder Stahl auf nassem Wege zu platiniren, reibt man dieselben im polirten Zustande mit einem feuchten Gemenge aus Ammoniumplatinchlorid (Platinsalmiak) und Weinstein ein, oder man taucht dieselben kurze Zeit in eine kochende, wässerige Lösung von Platinsalmiak und Salmiak.

Die Platinirung auf galvanischem Wege geschieht in ähnlicher Weise, wie die galvanische Versilberung und Vergoldung (s. dort). Als Platinirungsflüssigkeit dient hierbei eine Auflösung von Platinsalmiak in einer wässerigen Lösung von neutralem citronensaurem Natrium.

Um Gegenstände aus Glas, Porcellan oder Steingut zu platiniren, verfährt man nach R. Böttger in folgender Weise: Trockner Platinchlorid-Chlorwasserstoff wird in einem Porcellanmörser mit Rosmarinöl geknetet, bis eine weiche, pflasterartige, schwarze Masse entstanden ist. Letztere wird alsdann mit der fünffachen Menge Lavendelöl zu einer homogenen dünnflüssigen Masse verrieben und diese mit einem Pinsel auf die zu platinirenden Stellen in dünner Schicht aufgetragen. Schliesslich werden die betreffenden Gegenstände in einer Muffel zur schwachen Rothgluth erhitzt.

Verbindungen des Platins.

Haloidverbindungen.

Das Platin vereinigt sich mit den Halogenen Chlor, Brom und Jod zu je zwei Verbindungen: Pth^2 und Pth^4 (h = Cl, Br, J).

Platinchlorür: $PtCl^2$ (Platindichlorid, Platinochlorid), wird erhalten durch Erhitzen von Platinschwamm in einem Strome trocknen Chlors bei 240° bis 250°, oder durch Erhitzen von Platinchlorid-Chlorwasserstoff auf 230° bis 240°. Das Platinchlorür bildet ein graugrünes Pulver, welches in Wasser unlöslich ist, in heisser Salzsäure sich aber mit rothbrauner Farbe auflöst. Wird diese Lösung mit Chlorkalium oder Chlorammonium versetzt, so scheiden sich beim Eindampfen rubinrothe Prismen von Doppelsalzen: $PtCl^2 + 2KCl$ und $PtCl^2 + 2NH^4Cl$, aus. Diese Verbindungen können aufgefasst werden als das Kalium-, bezüglich das Ammoniumsalz einer eigenthümlichen Säure, der Platinochlorwasserstoffsäure: H^2PtCl^4, oder $PtCl^2 + 2HCl$.

Auch mit Kohlenoxyd geht das Platinchlorür Verbindungen ein, wenn es darin auf 150° erhitzt wird: $PtCl^2 + CO$, $PtCl^2 + 2CO$ und $PtCl^2 + 3CO$ (Kohlenoxydplatinchlorüre oder Carbonylplatinchlorüre).

Durch starkes Erhitzen zerfällt das Platinchlorür in Platin und Chlor.

Platinchlorid: $PtCl^4 + 5H^2O$.

Syn.: Platintetrachlorid, Platinichlorid.

Das Platinchlorid: $PtCl^4 + 5H^2O$, lässt sich im salzsäurefreien Zustande nicht durch Auflösen von Platin in Königswasser und Eindampfen der hierbei erzielten Lösung erhalten, da hierdurch nur Platinchlorid-Chlorwasserstoff: $PtCl^4 + 2HCl + 6H^2O$, gebildet wird. Letztere Verbindung, welche irrthümlicher Weise gewöhnlich als Platinchlorid bezeichnet wird, lässt sich durch Erhitzen von Chlorwasserstoff und Wasser nicht befreien, ohne dass gleichzeitig eine tiefer greifende Zersetzung eintritt.

Darstellung. Wird ein Molecül Platinchlorid-Chlorwasserstoff in wässeriger Lösung mit einer Lösung von zwei Molecülen salpetersauren Silbers vermischt, so scheidet sich ein Gemenge aus Platinchlorid-Chlorsilber und Chlorsilber aus, während gleichzeitig eine gelbrothe, silberfreie Lösung von Platinchlorid entsteht. Letztere liefert nach dem Eindampfen und schliesslichen Verdunsten über Schwefelsäure wohl ausgebildete, rothe Krystalle von Platinchlorid: $PtCl^4 + 5H^2O$.

Eigenschaften. Das Platinchlorid bildet rothe, anscheinend monokline Krystalle, welche nicht zerfliesslich sind. Die concentrirte wässerige Auflösung desselben wird durch Salmiaklösung erst nach längerem Stehen oder beim Erhitzen gefällt.

Salzsäure führt das Platinchlorid in Platinchlorid-Chlorwasserstoff: $PtCl^4 + 2HCl + 6H^2O$, über.

Platinchlorid-Chlorwasserstoff: $PtCl^4 + 2\,HCl + 6\,H^2O$.

(Pt: 37,93, Cl: 40,93, H: 0,39, H^2O: 20,75) oder
($PtCl^4$: 65,22, HCl: 14,03, H^2O: 20,75).

Syn.: Platinichlorwasserstoffsäure, Platiniwasserstoffchlorid (*Platinum chloratum, platinum bichloratum*, Platinchlorid).

Darstellung. a. Aus Platin. 1 Thl. zerkleinertes Platin werde in einem Kolben, zur Beseitigung von Spuren beigemengter fremder Metalle (Eisen, Kupfer, Silber), zunächst mit 1 bis 2 Thln. reiner Salpetersäure einige Stunden im Wasserbade erwärmt, hierauf die Salpetersäure abgegossen, das zurückbleibende Platin einige Male mit Wasser abgespült und alsdann mit einem Gemenge von 6 Thln. reiner Salzsäure (von 25 Proc. HCl) und 2 Thln. Salpetersäure (von 30 Proc. HNO^3) übergossen. Das Gemenge werde hierauf bei 30 bis 40° so lange erwärmt, bis das Platin vollständig, oder bis auf eine ganz kleine Menge platinhaltigen Iridiums gelöst ist:

3 Pt	+	18 HCl	+	4 HNO³	+	10 H²O
Platin		Chlorwasser-stoff		Salpetersäure		Wasser
(592,2)		(657 = 2628 v. 25 Proc).		(252 = 840 v. 30 Proc.)		

$$= 3\,(PtCl^4 + 2\,HCl + 6\,H^2O) + 4\,NO$$

Platinchloridchlorwasserstoff (1561,2) — Stickoxyd

Die auf diese Weise erzielte Lösung werde im Wasserbade, unter Umrühren, zur Syrupsconsistenz verdampft, der Rückstand in der gleichen Menge reiner Salzsäure gelöst und die Lösung abermals verdunstet. Diese Operationen sind so oft zu wiederholen, bis die zurückbleibende Masse vollständig frei von Salpetersäure ist (über die Prüfung s. unten). Ist dieser Punkt erreicht, so löse man den Rückstand in 10 oder 20 Thln. Wasser auf, filtrire die Lösung und bewahre dieselbe als Reagens auf.

Um den Platinchlorid-Chlorwasserstoff in fester, krystallinischer Form zu erhalten, dampfe man die salpetersäurefreie, wässerige Lösung im Wasserbade, unter Umrühren, soweit ein, bis eine herausgenommene Probe beim Erkalten sofort zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Alsdann lasse man die derartig concentrirte Lösung über Schwefelsäure oder über Aetzkalk erkalten und bringe schliesslich die erstarrte, krystallinische Masse in wohl verschliessbare Gefässe.

1 Thl. reines Platin wird der Theorie nach 2,63 Thle. krystallisirten Platinchlorid-Chlorwasserstoff: $PtCl^4 + 2\,HCl + 6\,H^2O$, liefern.

$$\underset{(197,4)}{Pt} : \underset{(520,4)}{PtCl^4 + 2\,HCl + 6\,H^2O} = 1 : x;\; x = 2,63$$

b. Aus Platinrückständen. Um die Platinrückstände, welche sich allmälig in den Laboratorien in Gestalt von Ammoniumplatinchlorid und Kaliumplatinchlorid ansammeln, auf Platinchlorid-Chlorwasserstoff wieder zu verarbeiten, sammle man dieselben, wasche sie mit Salmiaklösung aus, trockne den Rückstand und führe ihn durch anhaltendes, starkes Glühen im bedeckten Tiegel in metallisches Platin über. Das Ammoniumplatinchlorid ist behufs Ueberführung in Platin anfänglich nur gelinde zu erhitzen und erst nachdem

das Entweichen von Salmiakdämpfen nahezu aufgehört hat, noch längere Zeit stark zu glühen. Zur Zerlegung des Kaliumplatinchlorids in Platin und Chlorkalium ist ein anhaltendes, starkes Glühen erforderlich. Das in dem einen oder anderen Falle erhaltene fein vertheilte Platin erwärme man mit verdünnter reiner Salzsäure einige Stunden im Wasserbade, wasche es dann mit heissem Wasser so lange aus, bis das Filtrat durch Silberlösung nicht mehr getrübt wird, und löse es alsdann in Königswasser auf (s. oben).

Platinchloridhaltige, wässerige Flüssigkeiten sind behufs ihrer Regeneration stark einzuengen, mit concentrirter Salmiaklösung zu fällen, der ausgeschiedene Platinsalmiak mit Salmiaklösung auszuwaschen, zu trocknen, zu glühen und alsdann das rückständige Platin, wie oben erörtert, weiter zu behandeln.

Aus alkoholischen oder alkohol-ätherischen Platinchloridlösungen — Waschwassern von den Ammoniakbestimmungen s. S. 217 — kann das Platin einfach durch Eindampfen derselben und Glühen des Rückstandes abgeschieden und alsdann in der oben erörterten Weise in Platinchlorid-Chlorwasserstoff wieder übergeführt werden.

Ueber die Reinigung des Platins vom Iridium s. S. 854 und 855.

Eigenschaften. Der Platinchlorid-Chlorwasserstoff (gewöhnlich als Platinchlorid bezeichnet, vgl. oben S. 862) bildet eine braunrothe krystallinische Masse oder bei langsamer Verdunstung braunrothe Prismen. An der Luft zerfliesst das Salz. In Wasser, Alkohol und Aether ist der Platinchlorid-Chlorwasserstoff leicht mit gelbrother Farbe löslich. Die Lösung besitzt saure Reaction und einen scharf metallischen Geschmack. Im Lichte und beim Erwärmen erleidet die alkoholische und ätherische Lösung des Platinchlorid-Chlorwasserstoffs eine Veränderung, indem das Salz einen Theil seines Chlors an die Lösungsmittel abgiebt. Beim vorsichtigen Erhitzen verliert der Platinchlorid-Chlorwasserstoff zunächst sein Krystallwasser, bei stärkerer Hitze entweichen Chlorwasserstoff und Chlor, bis bei 230° bis 240° das Salz vollständig in Platinchlorür: $PtCl^2$, übergeht.

Die Lösung des entwässerten Platinchlorid-Chlorwasserstoffs in absolutem Alkohol liefert beim Verdunsten im Vacuum rothgelbe Krystalle der Verbindung: $(C^2H^5.OH)^2PtCl^4$.

Dampft man den Platinchlorid-Chlorwasserstoff wiederholt mit Königswasser ein, so entsteht Nitrosoplatinchlorid: $(NO)^2PtCl^6$, welches in kleinen, orangefarbenen, zerfliesslichen, leicht zersetzbaren Würfeln krystallisirt.

Schwefelwasserstoff erzeugt in der Lösung des Platinchlorid-Chlorwasserstoffs anfänglich nur eine Braunfärbung, allmälig entsteht jedoch ein schwarzbrauner Niederschlag von Platinsulfid: PtS^2. In der heissen Lösung entsteht sofort eine Fällung. Schwefelammonium scheidet ebenfalls Platinsulfid: PtS^2, ab, welches in einem Ueberschusse des Fällungsmittels, namentlich wenn letzteres Polysulfid enthält, mit braunrother Farbe löslich ist. In Salzsäure ist das Platinsulfid unlöslich, löslich dagegen in starker Salpetersäure und in Königswasser.

Kaliumhydroxyd erzeugt in der Lösung des Platinchlorid-Chlorwasserstoffs einen gelben Niederschlag von Kaliumplatinchlorid, welcher in einem grossen Ueberschusse des Fällungsmittels, namentlich beim Erwärmen, löslich ist.

Ammoniakflüssigkeit ruft, in geringer Menge zu der Platinlösung gegeben, einen gelben Niederschlag von Ammoniumplatinchlorid hervor, der im Ueberschusse des Fällungsmittels löslich ist. Fügt man dagegen zu der Lösung des Platinchlorid-Chlorwasserstoffs direct einen Ueberschuss von Ammoniakflüssigkeit zu, so entsteht keine Fällung. Bei längerem Erwärmen entfärbt sich jedoch diese ammoniakalische Flüssigkeit unter Bildung einer Platinbase (s. dort).

Natronlauge und kohlensaure Natriumlösung bewirken in der Kälte keine Fällung, beim Erwärmen scheidet sich braun-gelbes Platinoxyd-Natrium aus.

Chlorkalium und Chlorammonium, nicht dagegen Chlornatrium, scheiden in nicht zu verdünnter Lösung des Platinchlorid-Chlorwasserstoffs gelbe, krystallinische Niederschläge ab von Kalium-, bezüglich Ammoniumplatinchlorid (vgl. unten). Jodkalium färbt die Platinchlorid-Chlorwasserstofflösung tief braunroth, allmälig entsteht ein brauner Niederschlag von Platinjodid, gemengt mit Kaliumplatinchlorid.

Zinnchlorür färbt die Lösung des Platinchlorid-Chlorwasserstoffs dunkelbraunroth. Eisenvitriol und Eisenchlorür bewirken keine Fällung, erst bei langem Kochen damit findet eine Reduction von Platin statt. Versetzt man jedoch die Lösung des Platinchlorid-Chlorwasserstoffs zunächst mit Eisenvitriol, dann mit Natronlauge und schliesslich mit Salzsäure im Ueberschuss, so scheidet sich Platinmohr ab.

Die meisten Metalle, besonders Zink, Cadmium, Eisen, Kupfer, scheiden aus Platinchlorid-Chlorwasserstofflösung Platin metallisch ab. In gleicher Weise wirken, nach Zusatz von kohlensaurem Natrium, verschiedene organische Verbindungen, z. B. Zucker, Ameisensäure, Weinsäure etc.

Prüfung. Der Platinchlorid-Chlorwasserstoff bilde eine trockne, krystallinische Masse, welche in 10 Thln. Wasser vollkommen klar und mit gelbrother Farbe löslich sei. Eine braunrothe Farbe der Lösung deutet auf einen Gehalt an Platinchlorür oder an Iridiumchlorid hin. Auch in Alkohol und in Aether sei das Salz vollkommen löslich. Der Platinchlorid-Chlorwasserstoff sei frei von Salpetersäure. Um sich von der Abwesenheit der letzteren zu überzeugen, versetze man eine Probe der Lösung (1 : 10) mit dem gleichen Volume reiner, concentrirter Schwefelsäure und überschichte die heisse Mischung mit Eisenvitriollösung. Bei Abwesenheit von Salpetersäure macht sich an der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten, auch bei längerem Stehen, keine braune Zone bemerkbar (s. S. 233).

Um den Gehalt des Platinchlorid-Chlorwasserstoffs an Platin festzustellen, erhitze man eine genau gewogene Menge desselben (etwa 0,5 g) in einem Porcellantiegel vorsichtig zum Glühen und wäge nach dem Erkalten den aus Platin bestehenden Rückstand. Derselbe betrage in dem trocknen Salze wenigstens 37 bis 38 Proc. Platinchlorid-Chlorwasserstofflösung dampfe man

zu diesem Behufe in gewogener Menge (etwa 5 g) in einem gewogenen Tiegel ein, und erhitze den Rückstand zum Glühen.

Das nach dem Glühen des Platinchlorid-Chlorwasserstoffs zurückbleibende metallische Platin liefere nach dem Auskochen mit verdünnter Salpetersäure eine Flüssigkeit, welche weder beim Verdampfen einen Rückstand hinterlässt, noch durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium irgendwie verändert wird: fremde Metalle, besonders Eisen.

Die Lösung des Platinchlorid-Chlorwasserstoffs (1 : 10) liefere auf Zusatz von Chlorammonium einen rein gelben Niederschlag von Ammoniumplatinchlorid. Bei Gegenwart von Iridiumchlorid besitzt der Niederschlag eine mehr oder minder rothe Farbe von gebildetem Iridiumplatinchlorid.

Der Platinchlorid-Chlorwasserstoff ist selten zu arzneilichen Zwecken benutzt worden, dagegen findet derselbe unter dem Namen Platinchlorid eine ausgedehnte Verwendung in der analytischen Chemie (vgl. u.).

Technisch wird der Platinchlorid-Chlorwasserstoff verwendet zum Verplatiniren, zum Schwärzen von Kupfer, Messing und anderen Kupferlegirungen, sowie zum Zeichnen von Leinwand, von Zink, Messing, Kupfer etc.

Der Wasserstoff in dem Platinchlorid-Chlorwasserstoff: $PtCl^4 + 2\,HCl$, lässt sich leicht durch die Alkalimetalle, das Thallium und die Metalle der alkalischen Erden ersetzen. Man erhält auf diese Weise eine Reihe krystallisirbarer Salze, welche als Chlorplatinate bezeichnet werden und die man auffassen kann als die Verbindungen einer eigenthümlichen Säure, der Chlorplatinwasserstoffsäure oder der Platinchlorwasserstoffsäure: H^2PtCl^6. Zur Darstellung dieser Salze, welche man auch als Doppelsalze des Platinchlorids: $PtCl^4$, mit den Chloriden jener Metalle betrachten kann, genügt es, eine Auflösung von Platinchloridchlorwasserstoff mit der Lösung der Chloride der betreffenden Metalle in den entsprechenden Mengenverhältnissen zu mischen, z. B.:

$$(PtCl^4 + 2\,HCl) + 2\,KCl = (PtCl^4 + 2\,KCl) + 2\,HCl$$

Platinchlorid-Chlorwasserstoff	Chlorkalium	Kalium-Platinchlorid	Chlorwasserstoff

Die Mehrzahl dieser Verbindungen ist in Wasser schwer löslich und in Alkohol unlöslich, eine Eigenschaft, auf welcher der qualitative und quantitative Nachweis, sowie die Trennung jener Chloride von einander, bezüglich der in denselben enthaltenen Metalle, mittelst Platinchlorid-Chlorwasserstoff, beruht. Vgl. die Bestimmung des Ammoniums und der Ammoniumverbindungen S. 217 und 380, den qualitativen und quantitativen Nachweis des Kaliums und die Trennung desselben vom Natrium S. 375 und S. 379.

Das Kalium-Platinchlorid: $PtCl^4 + 2\,KCl$ oder K^2PtCl^6, das Ammoniumplatinchlorid (Platinsalmiak): $PtCl^4 + 2\,NH^4Cl$ oder $(NH^4)^2PtCl^6$, das Cäsiumplatinchlorid: $PtCl^4 + 2\,CsCl$ oder Cs^2PtCl^6 und das Rubidiumplatinchlorid: $PtCl^4 + 2\,RbCl$ oder Rb^2PtCl^6, sind in Wasser schwer lösliche, in Alkohol unlösliche, gelbe, krystalli-

nische Niederschläge, die aus heissem Wasser in regulären Octaëdern, ohne Krystallwasser, krystallisiren.

Das Natriumplatinchlorid: $PtCl^4 + 2 NaCl + 6 H^2O$ oder $Na^2PtCl^6 + 6 H^2O$, welches in rothgelben, triklinen Säulen oder Tafeln krystallisirt und das Lithiumplatinchlorid: $PtCl^4 + 2 LiCl + 6 H^2O$ oder $Li^2PtCl^6 + 6 H^2O$, welches orangegelbe Krystalle bildet, sind in Wasser und Alkohol leicht löslich.

Das Thalliumplatinchlorid: $PtCl^4 + 2 TlCl$ oder Tl^2PtCl^6, ist ein gelber, in Wasser unlöslicher Niederschlag.

Die Doppelverbindungen des Platinchlorids mit den Chloriden der alkalischen Erdmetalle und des Magnesiums sind sämmtlich in Wasser leicht löslich.

Platinbromür: $PtBr^2$ (Platindibromid, Platinobromid), wird als eine braungrüne, in Wasser unlösliche, in Bromwasserstoffsäure mit braunrother Farbe lösliche Masse erhalten beim Erhitzen von Platinbromid-Bromwasserstoff: $PtBr^4 + 2 HBr$, auf 200°.

Platinbromid: $PtBr^4$, ist im säurefreien Zustande bis jetzt nicht bekannt. Durch Lösen von Platin in einem Gemische von Salpetersäure und Bromwasserstoffsäure entsteht Platinbromid-Bromwasserstoff: $PtBr^4 + 2 HBr + 9 H^2O$, welcher in zerfliesslichen, dunkelrothen Prismen krystallisirt.

Platinjodür: PtJ^2 (Platindijodid, Platinojodid), ist ein schwarzes Pulver, welches durch Erwärmen von Platinchlorür mit Jodkaliumlösung entsteht.

Platinjodid: PtJ^4 (Platintetrajodid, Platinijodid), wird als ein schwarzes, in Wasser unlösliches, in Jodkalium lösliches Pulver erhalten, beim Erwärmen von überschüssigem Platinchlorid-Chlorwasserstoff mit Jodkaliumlösung.

Sauerstoff- und Sauerstoff-Wasserstoffverbindungen des Platins.

Wie bereits erwähnt, verbindet sich das Platin bei keiner Temperatur direct mit dem Sauerstoff. Auf indirectem Wege lassen sich zwei Oxyde des Platins darstellen:

PtO: Platinoxydul,
PtO^2: Platinoxyd.

Diesen beiden Sauerstoffverbindungen entsprechen die Sauerstoff-Wasserstoffverbindungen:

$Pt(OH)^2$ Platinhydroxydul,
$Pt(OH)^4$ Platinhydroxyd.

Das Platinoxydul: PtO, und das Platinoxyd: PtO^2, entstehen als schwarze, in verdünnten Säuren unlösliche Pulver bei vorsichtigem Erhitzen der entsprechenden Sauerstoff-Wasserstoffverbindungen. Bei stärkerem Erhitzen zerfallen beide Verbindungen in ihre Bestandtheile.

Platinhydroxydul: $Pt(OH)^2$, bildet ein schwarzes Pulver, welches den Charakter einer schwachen Base besitzt. Es entsteht bei der Digestion von Platinchlorür mit Kalilauge.

Platinhydroxyd: $Pt(OH)^4$ (Platinsäure), entsteht als ein weisser, flockiger, beim Trocknen gelb werdender Niederschlag, wenn Platinchlorid-Chlorwasserstofflösung mit überschüssiger Natronlauge gekocht und alsdann das Gemisch mit Essigsäure übersättigt wird.

Das Platinhydroxyd trägt gleichzeitig den Charakter einer schwachen Base und den einer schwachen Säure. Die Verbindungen desselben mit Basen werden Platinate genannt.

Das Platinhydroxydul und Platinhydroxyd vereinigen sich, in Folge ihrer schwach basischen Eigenschaften, mit sauerstoffhaltigen Säuren nur zu wenig charakterisirten Verbindungen.

Platinbasen.

Als Platinbasen bezeichnet man eine Anzahl stickstoffhaltiger Platinverbindungen, welche durch Einwirkung von Ammoniak auf Platinchlorür, sowie durch weitere Zersetzung des dabei entstehenden primären Productes gebildet werden. Diese Verbindungen besitzen den Charakter starker Basen, deren Salze grosse Aehnlichkeit mit den Ammoniumverbindungen zeigen. Man kann dieselben auffassen als Platinoxydul- oder Platinoxydsalze, welche mit mehreren Molecülen Ammoniak verbunden sind, oder als Ammoniumverbindungen, in denen ein Theil der Wasserstoffatome des Ammoniums einerseits durch das zweiwerthige Platin oder die zweiwerthigen Radicale $PtCl^2$ und PtO, andererseits aber auch durch Ammonium: NH^4, selbst, ersetzt ist.

Die Chloride der bekanntesten dieser Verbindungen sind zusammengesetzt: $PtCl^2(NH^3)^2$, $PtCl^2(NH^3)^3$, $PtCl^2(NH^3)^4$, $PtCl^4(NH^3)^2$, $PtCl^4(NH^3)^3$, $PtCl^4(NH^3)^4$. Die Chloratome dieser Verbindungen können auch durch Brom und Jod, sowie durch die Reste der Schwefelsäure (SO^4) und Salpetersäure (NO^3) ersetzt werden. Durch Ersatz der Chloratome dieser Chloride durch Hydroxyl: OH, entstehen die Platinbasen im freien Zustande. Letztere gleichen in ihren Eigenschaften den kaustischen Alkalien.

Lässt man auf Ammoniumplatinchlorid Kalilauge einwirken, so entstehen stickstoffhaltige Platinverbindungen, welche bei dem Erhitzen explodiren und deshalb als Knallplatine bezeichnet werden. Die Zusammensetzung dieser Verbindungen ist eine verschiedene, je nach den Bedingungen, welche bei der Darstellung derselben eingehalten werden. Ausser Platin und Stickstoff enthalten dieselben noch Sauerstoff, Wasserstoff und Chlor.

Platinsulfür: PtS, und Platinsulfid: PtS^2, entstehen als schwarzbraune Niederschläge beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in erwärmte Platinchlorür-, bezüglich Platinchloridlösung (vgl. S. 864). In den Sulfiden der Alkalimetalle lösen sich die Niederschläge mit rothbrauner Farbe auf.

Palladium, Pd.

Atomgewicht 106,6, zwei- und vierwerthig.

Das Palladium wurde im Jahre 1803 von Wollaston im gediegenen Platin entdeckt und nach dem kurz zuvor (1802) aufgefundenen Planeten Pallas benannt.

Das Palladium findet sich legirt mit Platin in fast allen Platinerzen; zum Theil kommt es jedoch auch im reinen Zustande, in Gestalt von kleinen, abgeplatteten Körnern vor, welche mit dem brasilianischen Platinerze gemengt sind. Auch in Tilkerode am Harz findet sich gediegenes Palladium, gemengt mit Gold und Selenblei. In Verbindung mit Gold und Silber ist das Palladium in einem brasilianischen Golderze, dem sogenannten *Oro pudre* (faulem Golde), in Quantitäten von 5 bis 10 Proc. enthalten. Letzteres dient besonders zur Darstellung dieses Elementes.

Das Palladium ist in dem Aussehen, im Glanze, in der Härte und in der Geschmeidigkeit dem Platin sehr ähnlich. Die Farbe desselben nähert sich jedoch mehr der des Silbers. Unter den Platinmetallen ist das Palladium das am leichtesten schmelzbare. Das geschmolzene Metall spratzt beim Erstarren, ähnlich wie das Silber. Ueber seinen Schmelzpunkt hinaus erhitzt, verflüchtigt sich das Palladium unter Ausstossung grünlicher Dämpfe, welche sich zu einem braunen, aus Metall und Oxyd bestehenden Beschlage verdichten. Bei Glühhitze ist das Palladium schweissbar. Beim Erhitzen an der Luft läuft das Metall in Folge einer oberflächlichen Oxydation bläulich an, erhält aber bei höherer Temperatur wieder Metallglanz, den es auch bei raschem Abkühlen behält. Das Palladium zersetzt bei keiner Temperatur das Wasser.

Das Palladium ist dimorph; es findet sich in regulären Octaëdern (Brasilien) und in hexagonalen Blättchen (Tilkerode). Sein specif. Gewicht beträgt 11,4.

Das Palladium löst sich in heisser, concentrirter Salpetersäure, namentlich bei Gegenwart von salpetriger Säure, ebenso ist dasselbe in heisser, concentrirter Jodwasserstoffsäure, in siedender concentrirter Schwefelsäure und in Königswasser löslich. Salzsäure greift das compacte Metall kaum an, löst jedoch fein vertheiltes Palladium (Palladiumschwamm) bei Luftzutritt auf. Von schmelzenden Aetzalkalien, von schmelzendem Salpeter und von schmelzendem saurem schwefelsaurem Kalium wird das Metall stark angegriffen.

Lässt man auf Palladiumblech einen Tropfen Jodtinctur freiwillig verdunsten, so wird das Metall an dieser Stelle schwarz gefärbt in Folge der Bildung von Palladiumjodür (Unterschied vom Platin).

Ein sehr bemerkenswerthes Verhalten zeigt das Palladium gegen Wasserstoff. Das Palladium besitzt sowohl im compacten, als auch im fein vertheilten Zustande die Fähigkeit, Wasserstoff in sehr grosser Menge in sich aufzunehmen und diesen so festzuhalten, dass man dies mit Wasserstoff beladene Palladium als eine chemische Verbindung beider Elemente betrachten kann. Wie es scheint, entsteht hierbei eine Verbindung von der Zusammensetzung Pd^2H, welche jedoch die Fähigkeit besitzt, ausser dem chemisch gebundenen Wasserstoff (auf 1 Volum Palladium etwa 600 Volume Wasserstoff) noch Wasserstoff in wechselnden Mengen zu absorbiren. Diese chemische Bindung von Wasserstoff findet unter Entwickelung von Wärme und unter Volumvergrösserung des absorbirenden Metalles statt. Die Farbe und der Glanz des Palladiums wird dabei nicht verändert, das specifische Gewicht, das Leitungsvermögen für Elektricität und die Zähigkeit aber vermindert. Das Wasserstoff-Palladium (Pd^2H) besitzt deutlichen Magnetismus. Bei gewöhnlicher Temperatur und im Vacuum erleidet das Wasserstoff-Palladium (Pd^2H) keine merkliche Veränderung, erst über 130^0 findet eine Zersetzung unter Entwickelung von Wasserstoff statt, die erst durch längeres Glühen beendet wird.

Der Wasserstoff verbindet sich mit dem Palladium schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn man eine Palladiumfolie, welche im Wasserstoffstrome frisch ausgeglüht ist, in eine Wasserstoffatmosphäre bringt. Die günstigste Temperatur für die Bildung von Palladiumwasserstoff ist 100^0. Palladiumschwamm

absorbirt hierbei nahezu das 1000fache seines Volumens an Wasserstoff. Die gleiche Wasserstoffmenge wird von dem Palladium aufgenommen, wenn es in Form von elektrolytisch abgeschiedenen Blättchen als negative Elektrode einer galvanischen Batterie dient, mit welcher durch Schwefelsäure angesäuertes Wasser zerlegt wird. Derartig mit Wasserstoff beladenes Palladium giebt jedoch schon bei gewöhnlicher Temperatur die Menge von Wasserstoff wieder ab, welche es mehr enthält als der chemischen Verbindung: Pd^2H, entspricht. Der in letzterem Falle entwickelte Wasserstoff zeichnet sich durch energische Reductionskraft, ähnlich wie Wasserstoff im *statu nascendi* aus. Er führt z. B. Eisenoxydsalze in Eisenoxydulsalze, Quecksilberchlorid in Quecksilberchlorür und Quecksilber, rothes Blutlaugensalz in gelbes Blutlaugensalz über.

Bringt man Palladium, welches mit Wasserstoff genügend beladen ist, in eine Atmosphäre von Sauerstoff, so findet nicht allein Bildung von Wasser statt, sondern es wird auch gleichzeitig ein Theil des Sauerstoffes ozonisirt.

In einer Weingeist- oder Leuchtgasflamme erhitzt, bedeckt sich das Palladium mit einer dicken Russschicht.

Das Palladium kommt meist in Gestalt von Blech in den Handel. Dasselbe findet wegen seiner silberähnlichen Farbe und wegen seiner Beständigkeit an der Luft zur Herstellung von Scalen und Kreistheilungen für physikalische Instrumente, zum Ueberziehen versilberter Metallwaaren, sowie in der Zahntechnik Anwendung.

Das Palladium fungirt in den Oxydul- oder Palladoverbindungen als ein zweiwerthiges, in den Oxyd- oder Palladiverbindungen als ein vierwerthiges Element.

Von den Chlorverbindungen des Palladiums ist nur eine, das Palladiumchlorür, im isolirten Zustande bekannt.

Löst man Palladium in Königswasser, so resultirt eine schwarzbraune Flüssigkeit, welche wahrscheinlich Palladiumchlorid-Chlorwasserstoff: $PdCl^4 + 2HCl$, enthält. Durch Vermischen derselben mit den Chloriden der Alkalimetalle entstehen schwer lösliche Doppelsalze, ähnlich denen des Platinchlorids (s. S. 866). Dampft man die Lösung des Palladiums in Königswasser ein, so entweicht Chlor, und es entsteht Palladiumchlorür, welches beim langsamen Verdampfen in braunrothen, luftbeständigen Prismen: $PdCl^2 + 2H^2O$, krystallisirt. Mit Chlorkalium und Chlorammonium liefert dasselbe ähnliche Doppelsalze, wie das Platinchlorür. Dieselben sind jedoch in Wasser leicht löslich. Die wässerige Lösung des Palladiumchlorürs dient zur quantitativen Bestimmung des Jods in den Jodmetallen, namentlich bei Gegenwart von Chlor- und Brommetallen (s. S. 202). Auch als Reagens auf Kohlenoxyd und Leuchtgas wird die wässerige Lösung des Palladiumchlorürs benutzt, da diese Gase daraus schwarzes, fein vertheiltes Palladiummetall abscheiden.

Die Sauerstoffverbindungen des Palladiums, das Palladiumsuboxyd: Pd^2O, das Palladiumoxydul: PdO, und das Palladiumoxyd: PdO^2, bilden schwarze, in Säuren nur schwer lösliche Pulver. Das Palladiumhydroxydul: $Pd(OH)^2$, und das Palladiumhydroxyd sind nur wenig bekannt.

Mit sauerstoffhaltigen Säuren liefert das Palladium nur Verbindungen, in welchen dasselbe als zweiwerthiges Element fungirt — Oxydulsalze. Palladiumoxydsalze sind im reinen Zustande kaum bekannt, da sie sich leicht in Oxydulsalze verwandeln.

Die Palladiumoxydulsalze sind meist in Wasser mit brauner oder rothbrauner Farbe löslich. Beim Glühen erleiden sie eine Zersetzung unter Abscheidung von metallischem Palladium.

Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium scheiden aus den sauren und neutralen Lösungen der Palladiumoxydulsalze schwarzes Palladiumsulfür ab, welches unlöslich in Schwefelammonium, löslich in Königswasser ist. Besonders charakteristisch für die Palladiumoxydulsalze ist das Verhalten derselben gegen Jodkalium, Quecksilbercyanid und Zinnchlorür: Jodkalium scheidet schwarzes, in verdünnten Säuren unlösliches Palladiumjodür ab; Quecksilbercyanid bringt in säurefreien Lösungen einen gelbweissen Niederschlag von Palladiumcyanür hervor, welcher in Salzsäure und in Ammoniak löslich ist; Zinnchlorür erzeugt bei Abwesenheit freier Salzsäure einen braunschwarzen Niederschlag, bei Anwesenheit derselben färbt sich die Mischung roth, dann braun und endlich grün.

Die meisten Metalle, ebenso schweflige Säure, Eisenvitriol, Wasserstoff, Kohlenoxyd, Leuchtgas, Alkohol (beim Kochen), ameisensaure Salze, Sumpfgas, Aethylen etc. scheiden aus der wässerigen Lösung der Palladiumoxydulsalze schwarzes, fein vertheiltes Palladiummetall (Palladiummohr) ab.

Salpetersaures Palladiumoxydul: $Pd(NO^3)^2$, entsteht durch Auflösen von Palladium in Salpetersäure, welche etwas salpetrige Säure enthält. Nach dem Eindampfen der braungelben Lösung scheidet sich das Salz in langen, braungelben, zerfliesslichen Prismen aus. Durch Zusatz von viel Wasser scheidet sich aus der wässerigen Lösung des salpetersauren Palladiumoxyduls ein braunes basisches Salz ab.

Die wässerige Lösung des salpetersauren Palladiumoxyduls findet Verwendung zur quantitativen Bestimmung des Jods in den Jodmetallen, namentlich bei Gegenwart von Chlor- und Brommetallen, da hierdurch nur das Jod als Palladiumjodür abgeschieden wird, nicht dagegen das Chlor und das Brom.

Die Schwefelverbindungen des Palladiums entsprechen in ihrer Zusammensetzung den Sauerstoffverbindungen.

Iridium, Ir.

Atomgewicht 198, zwei- und vierwerthig.

Das Iridium wurde gleichzeitig mit dem Osmium im Jahre 1804 von Smithson Tennant in dem von Königswasser nicht gelösten Theile des Platinerzes (Platinrückstände) entdeckt und wegen der Mannigfaltigkeit der Farben, welche die Lösungen der Chloride dieses Metalles zeigen, mit obigem Namen bezeichnet.

Das Iridium findet sich in kleiner Menge in dem Platinerze. In grösserer Menge kommt es in dem Osmium-Iridium und in dem Platin-Iridium vor, Legirungen, die im Wesentlichen aus Osmium und Iridium, bezüglich aus Platin und Iridium bestehen. Letztere Legirungen sind in Gestalt kleiner Körner bisweilen dem Platinerze beigemengt.

Das Iridium bildet im compacten Zustande ein rein weisses, dem polirten Stahl an Glanz ähnliches, sprödes Metall. Dasselbe ist härter und schwerer schmelzbar als das Platin. Nur bei Weissgluth ist das Iridium etwas hämmerbar. An der Luft oder im Sauerstoffe verändert sich das compacte Iridium bei keiner Temperatur, im fein vertheilten Zustande (Iridiumschwamm) wird es jedoch beim Erhitzen an der Luft oxydirt. Bei 1000^0 zerfällt das gebildete Oxyd wieder in Iridium und Sauerstoff.

Das specifische Gewicht des Iridiums beträgt 22,4. Im compacten Zustande ist das Iridium in allen Säuren, sogar in Königswasser, unlöslich. Nur im fein vertheilten Zustande, oder legirt mit viel Platin, wird es von Königswasser zu Iridiumchlorid: $IrCl^4$, gelöst. Beim Schmelzen mit saurem

schwefelsaurem Kalium oder mit Kaliumhydroxyd wird das Iridium in Iridiumsesquioxyd: Ir^2O^3, verwandelt. Durch Schmelzen mit Salpeter entsteht eine schwarzgraue Masse, welche in Wasser mit indigblauer Farbe löslich ist. Chlor führt das Iridium bei schwacher Glühhitze in Iridiumsesquichlorid: Ir^2Cl^6, über, bei Gegenwart von Chlornatrium entsteht jedoch Iridiumchlorid: $IrCl^4$.

Die dunkelrothbraune Lösung des Iridiumchlorids zeigt gegen Agentien folgendes Verhalten: Schwefelwasserstoff entfärbt zunächst die Iridiumlösung, unter Abscheidung von Schwefel und Bildung von Iridiumsesquichlorid: Ir^2Cl^6, allmälig scheidet sich braunes, in Schwefelammonium lösliches Schwefeliridium ab. Kalilauge verursacht zunächst eine Fällung von schwarzrothem Kaliumiridiumchlorid, welches sich in einem Ueberschusse des Fällungsmittels, unter Bildung von unterchlorigsaurem Kalium, mit grüner Farbe als Iridiumsesquichlorid auflöst. Erwärmt man diese Lösung, so wird sie zunächst heller, dann rosenroth und schliesslich bei Luftzutritt blau. Chlorkalium und Chlorammonium scheiden aus Iridiumchloridlösung schwarzrothe, schwer lösliche, krystallinische Doppelsalze: $IrCl^4 + 2KCl$, und $IrCl^4 + 2NH^4Cl$, ab.

Zink, Eisen und verschiedene andere Metalle scheiden aus der Lösung des Iridiumchlorids schwarzes Iridiummetall (Iridiummohr) ab.

Mit Chlor liefert das Iridium die Verbindungen: $IrCl^2$: Iridiumchlorür; $IrCl^4$: Iridiumchlorid, und Ir^2Cl^6: Iridiumsesquichlorid.

An Sauerstoff- und Sauerstoff-Wasserstoffverbindungen des Iridiums sind bekannt IrO: Iridiumoxydul; $Ir(OH)^2$: Iridiumhydroxydul; Ir^2O^3: Iridiumsesquioxyd; $Ir^2(OH)^6$: Iridiumsesquihydroxyd; IrO^2: Iridiumoxyd; $Ir(OH)^4$: Iridiumhydroxyd. Die Sauerstoff-Wasserstoffverbindungen des Iridiums besitzen sowohl den Charakter schwacher Säuren, als auch den schwacher Basen. Ihre Salze sind nur wenig bekannt.

Die Schwefelverbindungen des Iridiums entsprechen in ihrer Zusammensetzung den Sauerstoffverbindungen.

Das metallische Iridium findet als Legirung mit Platin Verwendung. Im fein vertheilten Zustande und in Gestalt des Sesquioxyds wird das Iridium auch in der Porcellanmalerei, zur Erzeugung schön schwarzer Farben, benutzt.

Rhodium, Rh.

Atomgewicht 104,4, zwei- und vierwerthig.

Das Rhodium ist im Jahre 1804 von Wollaston in dem amerikanischen Platinerze entdeckt und wegen der rosenrothen Farbe seines Chlorids mit obigem Namen (von ῥοδόεις, rosig) bezeichnet worden.

Ausser in dem Platinerze scheint das Rhodium auch legirt mit Gold als Rhodiumgold vorzukommen.

Das Rhodium ist im compacten Zustande ein grauweisses, geschmeidiges, hämmerbares Metall, welches schwerer schmelzbar ist als Platin, aber leichter schmilzt als Iridium. Das geschmolzene Metall spratzt beim Erkalten. Beim starken Erhitzen an der Luft oxydirt sich das Rhodium oberflächlich und färbt sich in Folge dessen blau. Das specifische Gewicht desselben beträgt 12,1.

Das Rhodium ist in allen Säuren, selbst in Königswasser, unlöslich. Die Legirungen desselben mit viel Platin, Kupfer, Wismuth oder Zink lösen sich in Königswasser auf. Durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd oder mit Salpeter wird das Rhodium oxydirt: RhO^2. Saures schwefelsaures Kalium löst beim

Schmelzen das Metall allmälig als schwefelsaures Salz auf. Chlor führt bei Glühhitze das fein vertheilte Rhodium in rothes, unlösliches Chlorid: Rh^2Cl^6, über; bei Gegenwart von Chlornatrium entsteht lösliches, rothes Rhodiumchlorid-Chlornatrium: $Rh^2Cl^6 + 6\,NaCl$. Aus der rothen Lösung dieses Doppelsalzes scheidet Schwefelwasserstoff bei längerer Einwirkung in der Wärme braunes, in Schwefelammonium unlösliches Schwefelrhodium: Rh^2S^3, ab. Versetzt man die Lösung des Natriumrhodiumchlorids mit wenig Kalilauge, so scheidet sich allmälig ein rosenrother Niederschlag aus, welcher bei längerem Stehen in gelbes, wasserhaltiges Rhodiumsesquihydroxyd: $Rh^2(OH)^6 + 2\,H^2O$, übergeht. Dieser Niederschlag löst sich in überschüssiger Kalilauge auf; durch Alkoholzusatz oder durch Erhitzen scheidet sich aus letzterer Lösung schwarzes, wasserfreies Rhodiumsesquihydroxyd: $Rh^2(OH)^6$, aus.

Zink, Kupfer und Eisen scheiden aus der wässerigen Lösung des Rhodiumchlorid-Chlornatriums schwarzes Rhodiummetall (Rhodiummohr) ab.

Von den Chloriden des Rhodiums ist nur die Verbindung Rh^2Cl^6 genauer bekannt.

An Sauerstoff- und Sauerstoff-Wasserstoffverbindungen kennt man vom Rhodium RhO: Rhodiumoxydul; Rh^2O^3: Rhodiumsesquioxyd; $Rh^2(OH)^6$: Rhodiumsesquihydroxyd; RhO^2: Rhodiumoxyd; $Rh(OH)^4$: Rhodiumhydroxyd.

Die Salze des Rhodiums mit sauerstoffhaltigen Säuren und die Schwefelverbindungen desselben sind bisher nur wenig untersucht.

Osmium, Os.

Atomgewicht 199, zwei- und vierwerthig.

Das Osmium wurde im Jahre 1804 von Smithson Tennant gleichzeitig mit Iridium in den Rückständen von der Einwirkung des Königswassers auf Platinerz (Platinrückstand) entdeckt. Seinen Namen erhielt das Metall von *ὀςμή*: Geruch, da es im fein vertheilten Zustande schon bei gewöhnlicher Temperatur, noch mehr beim Erwärmen einen eigenthümlichen, stechenden Geruch, in Folge der Bildung von Osmiumsäureanhydrid: OsO^4, entwickelt.

Das Osmium findet sich ausser im Platinerze, besonders im Osmium-Iridium, einer Legirung, die im Wesentlichen aus Osmium und Iridium besteht.

Das Osmium ist ein hartes, bläulich-weisses Metall, welches bis jetzt nicht geschmolzen werden konnte. Bei der Schmelztemperatur des Iridiums ist das Osmium flüchtig. Im fein vertheilten oder vorher nicht stark geglühten Zustande oxydirt sich das Osmium an der Luft sehr leicht zu Osmiumsäureanhydrid: OsO^4. Je dichter das Metall ist, um so höher muss die Temperatur sein, um es zu oxydiren.

Das specifische Gewicht des Osmiums beträgt 22,47. Das Osmium ist von den bis jetzt bekannten Metallen das specifisch schwerste.

Rauchende Salpetersäure und Königswasser führen das Osmium in Osmiumsäureanhydrid über. Dieselbe Verbindung entsteht beim Schmelzen des Metalles mit Salpeter oder beim Glühen desselben im feuchten Chlorstrome.

Das metallische Osmium kennzeichnet sich durch den stechenden, an Chlor und Jod erinnernden Geruch, welcher sich entwickelt, wenn man dasselbe auf dem Platinbleche mittelst der Löthrohrflamme erhitzt.

Das Osmium verbindet sich mit dem Chlor zu $OsCl^2$: Osmiumchlorür, und $OsCl^4$: Osmiumchlorid, wenn es im trockenen Chlorgase erhitzt wird. Das Osmiumsesquichlorid: Os^2Cl^6, ist im isolirten Zustande nicht bekannt.

Mit Sauerstoff liefert das Osmium die Verbindungen OsO: Osmiumoxydul, Os^2O^3: Osmiumsesquioxyd, OsO^2: Osmiumoxyd und OsO^4: Osmiumsäureanhydrid, welchen die Sauerstoff-Wasserstoffverbindungen $Os^2(OH)^6$: Osmiumsesquihydroxyd und $Os(OH)^4$: Osmiumhydroxyd entsprechen.

Osmiumsäureanhydrid: OsO^4 (*Acidum osmicum*, Osmiumtetroxyd, Ueberosmiumsäureanhydrid, Osmiumsäure, Ueberosmiumsäure) wird, wie bereits erwähnt, durch Erhitzen des metallischen Osmiums an der Luft oder im Sauerstoffe, oder durch Auflösen desselben in Königswasser oder in rauchender Salpetersäure und Verdunsten der Lösung dargestellt. Dasselbe bildet farblose, glänzende Nadeln, welche schon bei gelindem Erwärmen schmelzen und mit farblosem Dampfe sich unzersetzt verflüchtigen. Das Osmiumsäureanhydrid besitzt einen stechenden, chlor- und jodähnlichen Geruch und greift die Augen und die Respirationsorgane heftig an. In Wasser löst sich das Anhydrid zu einer farblosen, neutralen Flüssigkeit auf, welche den Geruch des festen Osmiumsäureanhydrids und einen ätzenden Geschmack besitzt. Eine wirkliche Osmiumsäure ist nicht bekannt. Aus der wässerigen Lösung des Osmiumsäureanhydrids scheidet Schwefelwasserstoff erst bei Gegenwart einer Mineralsäure braunes, in Schwefelammonium unlösliches Osmiumsulfid: OsS^4, ab. Die wässerige Lösung des Osmiumsäureanhydrids entfärbt Indigolösung, scheidet aus Jodkalium Jod aus und oxydirt Alkohol zu Aldehyd und Essigsäure. Mit schwefliger Säure versetzt färbt sich die Osmiumsäureanhydridlösung gelb, dann braun und schliesslich schön blau; Gerbsäurelösung bewirkt zunächst eine rothe, allmälig dunkelblau werdende Färbung. Die meisten Metalle, ebenso Eisenvitriol, Alkohol und viele andere organische Verbindungen wirken reducirend auf die Osmiumsäureanhydridlösung ein. Fügt man zu der Lösung des Osmiumsäureanhydrids in Kalilauge etwas Alkohol oder salpetrigsaures Kalium, so färbt sich die Mischung schön roth, indem osmigsaures Kalium: $K^2OsO^4 + 2H^2O$, gebildet wird. Die osmige Säure: H^2OsO^4, ist im freien Zustande nicht bekannt.

Das Osmiumsäureanhydrid findet als mikroskopisches Reagens, zur Schwärzung der Präparate, Verwendung.

Das Osmium findet keine praktische Verwendung. Das Osmium-Iridium wird wegen seiner grossen Härte zum Aetzen des Glases, sowie zur Anfertigung von Spitzen für Schreibfedern etc. benutzt.

Ruthenium, Ru.

Atomgewicht 104,4, zwei- und vierwerthig.

Das Ruthenium ist zuerst von Osann im Jahre 1828 in dem Rückstande, welcher bei der Behandlung eines russischen Platinerzes verblieb, beobachtet und da es in Russland vorkommt, mit obigem Namen bezeichnet worden. Im reinen Zustande ist dasselbe jedoch erst im Jahre 1848 von Claus dargestellt und näher untersucht worden.

Das Ruthenium kommt gediegen in kleiner Menge in dem Platinerze und im Osmium-Iridium vor. In Verbindung mit Schwefel bildet es den Laurit: Ru^2S^3, welcher sich mit Platinerz in Borneo und in Oregon findet.

Das Ruthenium ist ein grauweisses, sprödes, dem Iridium ähnliches Metall, welches von den Platinmetallen nach dem Osmium am schwierigsten schmelzbar ist. Das geschmolzene Metall oxydirt sich etwas und giebt in Folge dessen einen braunen Beschlag. Beim Erstarren spratzt dasselbe. Das specifische Gewicht des Rutheniums beträgt 12,26.

In Säuren ist das Ruthenium unlöslich, sogar Königswasser greift dasselbe kaum an. Bei schwacher Glühhitze verbindet es sich mit Chlor zu Rutheniumchlorür: $RuCl^2$.

Durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd und Salpeter geht das fein vertheilte Ruthenium in ruthenigsaures Kalium: K^2RuO^4, über, welches in Wasser mit rothgelber Farbe löslich ist. Diese wässerige Lösung schwärzt die Haut. Salpetersäure scheidet daraus einen schwarzen Niederschlag von Rutheniumsesquihydroxyd: $Ru^2(OH)^6$, ab, welcher in Salzsäure mit orangerother Farbe löslich ist. Letztere Lösung wird durch Schwefelwasserstoff zunächst blau gefärbt, allmälig scheidet sich jedoch braunes, in Schwefelammonium fast unlösliches Sulfid ab. Schwefelcyankalium färbt bei Abwesenheit von anderen Platinmetallen jene salzsaure Lösung purpurroth, eine Färbung, welche beim Erwärmen in Violett übergeht.

Man kennt von dem Ruthenium ein Chlorür: $RuCl^2$, ein Sesquichlorid: Ru^2Cl^6 und ein Chlorid: $RuCl^4$.

Mit Sauerstoff verbindet sich das Ruthenium zu Rutheniumoxydul: RuO, Rutheniumsesquioxyd: Ru^2O^3, Rutheniumoxyd: RuO^2, Ruthenigsäureanhydrid: RuO^3 und Rutheniumsäureanhydrid: RuO^4. An Hydroxyden sind bekannt: Rutheniumsesquihydroxyd: $Ru^2(OH)^6$, und Rutheniumhydroxyd: $Ru(OH)^4$.

Von den Schwefelverbindungen des Rutheniums kommt das Sesquisulfid: Ru^2S^3, natürlich als Laurit vor.

Reagentien.

In nachstehender Zusammenstellung ist die Bereitungsweise von denjenigen Reagentien erörtert, welche zur Erkennung der Elemente und deren Verbindungen, sowie zur Prüfung der verschiedenen Präparate, nach den im Vorstehenden gemachten Angaben, häufigere Verwendung finden.

Acidum aceticum dilutum, verdünnte Essigsäure (Essigsäure): Essigsäure von 30 Proc. $C^2H^4O^2$. (Specifisches Gewicht 1,040.)

Acidum chloro-nitrosum, Königswasser: 3 Thle. reiner Salzsäure von 25 Proc. HCl, 1 Thl. reiner Salpetersäure von 30 Proc. HNO^3.

Acidum hydrochloricum, Salzsäure: reiner Salzsäure von 25 Proc. HCl. (Specifisches Gewicht 1,124.)

Acidum nitricum, Salpetersäure: reiner Salpetersäure von 30 Proc. HNO^3. (Specifisches Gewicht 1,185.)

Acidum oxalicum, Oxalsäure: 1 Thl. krystallisirter Oxalsäure, 10 Thle. Wasser.

Acidum sulfuricum, Schwefelsäure: reine Schwefelsäure von 98,5 Proc. H^2SO^4. (Specifisches Gewicht 1,840.)

Acidum sulfuricum dilutum, verdünnte Schwefelsäure: 1 Thl. reiner concentrirter Schwefelsäure, 5 Thle. Wasser.

Acidum sulfurosum, schweflige Säure: Wasser, welches mit Schwefligsäureanhydrid mehr oder minder gesättigt ist (s. S. 140).

Acidum tannicum, Gerbsäure: 1 Thl. Tannin, 9 Thle. Wasser, 1 Thl. Alkohol.

Acidum tartaricum, Weinsteinsäure, Weinsäure: 1 Thl. Weinsteinsäure, 5 Thle. Wasser.

Alcohol, Weingeist: Alkohol von 90 bis 91 Proc.

Alcohol absolutus, absoluter Alkohol: Alkohol von 98,5 bis 99 Proc.

Ammonium carbonicum, kohlensaures Ammonium: 1 Thl. käufliches kohlensaures Ammonium, 5 Thle. Wasser.

Ammonium causticum solutum, Salmiakgeist, Ammoniak, Ammoniakflüssigkeit: wässerige Ammoniaklösung von 10 Proc. NH^3. (Specifisches Gewicht 0,960.)

Ammonium hydrochloratum, Chlorammonium, Salmiak: 1 Thl. Chlorammonium, 5 Thle. Wasser.

Ammonium hydrosulfuratum solutum, Schwefelammoniumlösung (Schwefelammonium): s. S. 483.

Ammonium oxalicum, oxalsaures Ammonium: 1 Thl. oxalsaures Ammonium, 20 Thle. Wasser.

Aqua, Wasser: destillirtes Wasser.

Aqua barytae, Barytwasser: 1 Thl. krystallisirtes Baryumhydroxyd, 20 Thle. Wasser.

Aqua bromata, Bromwasser: s. S. 190.

Aqua calcariae, Kalkwasser: s. S. 499.

Aqua chlori, Chlorwasser: s. S. 166.

Aqua hydrosulfurata, Schwefelwasserstoffwasser: s. S. 138.

Aqua jodi, Jodwasser: s. S. 198.

Argentum nitricum, salpetersaures Silber: 1 Thl. salpetersaures Silber, 10 Thle. Wasser.

Aurum chloratum, Goldchlorid: 1 Thl. krystallisirter Goldchlorid-Chlorwasserstoff, 20 Thle. Wasser.

Baryum chloratum, Chlorbaryum: 1 Thl. krystallisirtes Chlorbaryum, 10 Thle. Wasser.

Baryum nitricum, salpetersaures Baryum: 1 Thl. salpetersaures Baryum, 15 Thle. Wasser.

Calcium chloratum, Chlorcalcium: 1 Thl. krystallisirtes Chlorcalcium, 10 Thle. Wasser.

Calcium sulfuricum, schwefelsaures Calcium (Gypswasser): eine möglichst gesättigte Lösung von wasserhaltigem schwefelsaurem Calcium (s. S. 508).

Ferrum sesquichloratum, Eisenchlorid: 1 Thl. *Liquor ferri sesquichlorati* von 43,5 Proc. Fe^2Cl^6 (specifisches Gewicht 1,463 bis 1,465), verdünnt mit 5 Thln. Wasser.

Ferrum sulfuricum, schwefelsaures Eisenoxydul, Eisenvitriol: 1 Thl. krystallisirter Eisenvitriol (*Ferr. sulf. alcohol.*), 1 Thl. verdünnte Schwefelsäure, 9 Thle. Wasser.

Hydrargyrum bichloratum corrosivum, Quecksilberchlorid: 1 Thl. Quecksilberchlorid, 20 Thle. Wasser.

Kali causticum, Aetzkali, Kaliumhydroxyd: 1 Thl. geschmolzenes Kaliumhydroxyd, 10 Thle. Wasser; oder 3 Thle. Kalilauge von $33^1/_3$ Proc. KOH (specifisches Gewicht 1,330 bis 1,334), verdünnt mit 8 Thln. Wasser.

Kalium hypermanganicum, übermangansaures Kalium, Chamäleonlösung: 1 Thl. übermangansaures Kalium, 1000 Thle. Wasser.

Kalium ferricyanatum, Ferridcyankalium, rothes Blutlaugensalz: 1 Thl. Ferridcyankalium, 100 Thle. Wasser (zum jedesmaligen Gebrauche frisch zu bereiten!).

Kalium ferrocyanatum, Ferrocyankalium, gelbes Blutlaugensalz: 1 Thl. krystallisirtes Ferrocyankalium, 100 Thle. Wasser.

Kalium jodatum, Jodkalium: 1 Thl. Jodkalium, 20 Thle. Wasser.

Kalium oxalicum, oxalsaures Kalium: 1 Thl. krystallisirtes saures oxalsaures Kalium, 40 Thle. Wasser.

Kalium sulfocyanatum, Schwefelcyankalium, Rhodankalium: 1 Thl. Schwefelcyankalium, 20 Thle. Wasser [1]).

Magnesium sulfuricum, schwefelsaures Magnesium, Bittersalz: 1 Thl. krystallisirtes schwefelsaures Magnesium, 10 Thle. Wasser.

Mucilago amyli, Stärkekleister: 20 Thle. Weizenstärke mit 50 Thln. kalten Wassers zu einer gleichmässigen Masse angerührt und mit 450 Thln. kochenden Wassers versetzt (zum jedesmaligen Gebrauche frisch zu bereiten).

Mucilago amyli cum Kalio jodato, Jodkaliumstärkekleister: 500 Thle. obigen Stärkekleisters, 1 Thl. jodsäurefreies Jodkalium (zum jedesmaligen Gebrauche frisch zu bereiten!).

Natron causticum, Aetznatron, Natriumhydroxyd: 1 Thl. geschmolzenes Natriumhydroxyd, 10 Thle. Wasser; oder 3 Thle. Natronlauge von 30 Proc. $NaOH$ (specifisches Gewicht 1,330 bis 1,334), verdünnt mit 7 Thln. Wasser.

Natrium carbonicum, kohlensaures Natrium: 1 Thl. krystallisirtes reines kohlensaures Natrium, 10 Thle. Wasser.

Natrium phosphoricum, phosphorsaures Natrium: 1 Thl. krystallisirtes zweibasisch phosphorsaures Natrium, 10 Thle. Wasser.

Natrium subsulfurosum, unterschwefligsaures Natrium: 1 Thl. unterschwefligsaures Natrium, 10 Thle. Wasser.

Platinum chloratum, Platinchlorid: 1 Thl. krystallisirter Platinchlorid-Chlorwasserstoff, 20 Thle. Wasser.

Plumbum aceticum, essigsaures Blei: 1 Thl. krystallisirtes essigsaures Blei, 10 Thle. Wasser.

Solutio Indigo, Indigolösung: s. S. 112.

Stannum chloratum, Zinnchlorür: 1 Thl. krystallisirtes Zinnchlorür, 2 Thle. reine Salzsäure, 8 Thle. Wasser. (Ueber die Bereitung des Bettendorf'schen Reagens s. S. 149.)

Von der Bereitung der Lackmuslösung, des Lackmuspapieres und des Curcumapapieres wird im zweiten organ. Theile die Rede sein.

---

[1]) Um mittelst Schwefelcyankaliumlösung kleine Mengen von Eisenoxydsalzen nachzuweisen, ist es erforderlich, der zu prüfenden Flüssigkeit, nachdem sie zuvor mit Salzsäure oder Salpetersäure angesäuert ist, nicht zu kleine Mengen dieses Reagens zuzusetzen (etwa 1 bis 2 ccm).

ALPHABETISCHES SACHREGISTER.

A.

B.

C.

D.

E.

F.

G.

H.

L.

M.

O.

P.

Q.

R.

S.

T.

U.

V.

W.

X.

Y.

Fig. 2.

Sr

A a B C D E b F G H H1

1

Cs 2

Rb 3

Ka 4

Na 5

Fig. 1.

Li 6

Sr 7

Ca 8

Ba 9

Tl 10

In 11

Ka α Li α Na Tl Sr δ Rb Ka β

